Beitrag zur Eigenschaftsprüfung von organischen Hochpolymeren

Vergleichende Untersuchung der Durchlässigkeits- und Quellbarkeitseigenschaften von Kunststoff-Folien und Methoden zu ihrer Messung

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Eberhard Riedel

aus Berlin

1968

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Beitrag zur Eigenschaftsprüfung von organischen Hochpolymeren

Vergleichende Untersuchung der Durchlässigkeits- und Quellbarkeitseigenschaften von Kunststoff-Folien und Methoden zu ihrer Messung

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Eberhard Riedel

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Professor Dr.Randolph Riemschneider
2. Referent: Professor Dr. Georg Manecke
Tag der mündlichen Prüfung: 6.2.1968
Tag der Promotion: 4. Mrz. 1968

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. Riemschneider

im Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Riemschneider,

möchte ich an dieser Stelle danken für viele Anregungen und stetes förderndes Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel.

Inhalt

Seite

1. Einleitung
   1.1 Einführung in die Problemstellung 1
   1.2 Die Hochpolymeren 6
   1.3 Die Lösungsmittel (Quellmittel) und Permeenten 9

2. Theoretische Betrachtungen über die Kenngrößen 11
   2.1 Der Diffusionskoeffizient 12
   2.2 Der Permeabilitätskoeffizient 14
   2.3 Der Löslichkeitskoeffizient 15
   2.4 Kohäsionsenergiedichte und Löslichkeit beziehungsweise Quellbarkeit von Hochpolymeren 17

3. Meßmethoden
   3.10 Bekannte Methoden zur Bestimmung von Permeabilitäts-, Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten 19
   3.11 Dampf- beziehungsweise Gasdruckverfahren 20
   3.12 Volumenverfahren 21
   3.13 Gewichtsbestimmungsverfahren 22
   3.14 Spezielle Bestimmungsmethoden 23
   3.15 Kombinierte Verfahren 24

   3.2 Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Permeabilitäts- und Diffusionskoeffizienten mit einem Leitfähigkeitspermeameter 24
   3.21 Meßprinzip 24
   3.22 Beschreibung der Meßanordnung 26
   3.23 Auswertung der Messungen 29
   3.24 Fehlerabschätzung 31

   3.3 Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Permeabilitäts- und Diffusionskoeffizienten mit einer gaschromatographischen Meßzelle 33
   3.31 Meßprinzip 33
   3.32 Meßanordnung 35

Seite

3.33 Auswertung der Messungen 36
3.34 Fehlerabschätzung 38
3.4 Zur Bestimmung der Quellbarkeit von Hochpolymerfolien
3.41 Versuchsanordnung 39
3.42 Auswertung der Wägungen 40
3.43 Fehlerabschätzung 41

4. Untersuchung der Flüssigkeit-Hochpolymer-Interaktion einiger vernetzter Hochpolymerer 41
4.1 Untersuchungen an substituierten und unsubstituierten Polyalkanen 42
4.11 Das Durchlässigkeitsverhalten 45
4.12 Das Diffusionsverhalten 50
4.13 Das Löslichkeitsverhalten 52

4.2 Untersuchungen eines Polyesters und von Polyamiden 56
4.21 Das Durchlässigkeitsverhalten 57
4.22 Das Diffusionsverhalten 59
4.23 Das Löslichkeitsverhalten 59

4.3 Abhängigkeit der Quellbarkeit von der Foliendicke 60

4.4 Zusammenfassende und abschließende Betrachtungen unter Berücksichtigung des Schrifttums 60
4.5 Verzeichnis der Meßdiagramme 66

5. Erläuterungen zu den experimentellen Messungen

5.1 Zur Herstellung von Hochpolymerfolien 69
5.2 Zur Herstellung einiger organischer Testflüssigkeiten 69

5.3 Vermessung organischer Testflüssigkeiten
5.31 Bestimmung der Dichten 70
5.32 Bestimmung der Oberflächenspannungen 71

Seite

5.4 Eichung des Leitfähigkeitspermeameters

5.41 Vorbereitung und Platinierung der Meßzellen 71
5.42 Bestimmung der Gefäßkonstanten der Meßzellen 72

5.51 Meßtabellen

5.51 Permeations- und Diffusionsmessungen 76
5.511 Meßtabelle 76
5.512 Meßtabelle 77
5.513 Meßtabelle 78
5.514 Meßtabelle 79

5.52 Quellungsbestimmungen 80
Meßtabelle 81

5.53 Physikalische Eigenschaften der organischen Testflüssigkeiten 86

5.54 Eigenschaften der vermessenen Hochpolymeren 91

5.55 Fehlerberechnungen 92

5.56 Ermittlung der Kohäsionsenergien von Hochpolymeren aus maximalen Quellbarkeiten. Meßwertetabellen 94

5.57 Abhängigkeit der Quellung von der Schichtdicke der Folie.Meßtabelle 95

6. Appendix
6.1 Zusammenstellung der Umrechnungsgleichungen 96
6.2 Abkürzungs- und Formelverzeichnis 97

7. Literaturverzeichnis
7.1 Monographien 99
7.2 Zeitschriftenzitate 100

8. Diagrammbeilage - Meßdiagramme 1 - 72 I - XIX

1. Einleitung

1.1 Einführung in die Problemstellung

Die Probleme, die bei der Deutung der Durchdringung von Gasen, Dämpfen, Flüssigkeiten u.a. durch hochpolymere Membranen und Folien bestehen, beschäftigen seit langer Zeit Forscher der verschiedensten Disziplinen.

Bei der weiten Verbreitung von Kunststoffen, z.B.auch in der Pharmazie, Lebensmittelverpackung, Medizin, Landwirtschaft u.a. ist es natürlich, daß auch aus diesen Arbeitsbereichen systematische Untersuchungen über die Eigenschaften von Kunststoffen hervorgehen. Die hier unterbreitete Arbeit ist aus biochemischen Problemstellungen hervorgegangen. Sie reiht sich einerseits in die Untersuchungen über Insektizide[110] ein, die am Institut für Biochemie unter Herrn Professor Dr.R.Riemschneider seit Jahren durchgeführt werden. Die hier auf eine breite Grundlage gestellten Untersuchungen werden in nachfolgenden Arbeiten auf die spezielle Behandlung der Permeation bestimmter Insektizidmoleküle zu erweitern sein. Die Bedeutung der genauen Kenntnis des Durchlässigkeitsverhaltens von Kunststoffen zeigt sich auch in ihrer vielfachen Verwendung als Alloplaste[111] in der Medizin.

Andererseits konnte bei der Durchführung dieser Arbeit auf die Erfahrungen einer Reihe von Untersuchungen über "Konstitution und Wirkung"[110,120] und über "Konstitution und physikalische Eigenschaften organischer Flüssigkeiten" am Institut für Biochemie aufgebaut werden[112,114,120].

Die mit den hier neu entwickelten Arbeitsmethoden gewonnenen Ergebnisse über die Zusammenhänge zwischen Diffusion, Permeation und Quellbarkeit einer Reihe organischer Flüssigkeiten, u.a. von aliphatischen Carbonsäuren, in und durch einige reine Kunststoff-Folien werden der Untersuchung der Beeinflussung von biologischen und biochemischen Vorgängen durch Kunststoffe dienen können.

Das Verständnis der später zu formulierenden Kenngrößen, auf die sich die vorliegende Arbeit im besonderen bezieht, macht eine kurze Einführung in die bestehenden theoretischen Anschauungen über die Zusammenhänge von Permeation und Löslichkeiten bei Kunststoffen notwendig.

Erste Untersuchungen zur Kenntnis der Gasdurchlässigkeit von Membranen wurden bereits 1866 von T. Graham[69] veröffentlicht, der sich zum Ziel gesetzt hatte, eine Methode zur selektiven Trennung von N_2 und O_2 aus der Luft zu finden. Später treten neben zahllose Untersuchungen zu diesem Thema vielfache Versuche zu einer phänomenologischen Deutung der Durchdringungserscheinungen und verschiedene theoretische Ansätze zur Lösung des Diffusions- und Permeationsproblems.

Grundsätzlich können diese Deutungen gegliedert werden in zwei Gruppen:

a) Die hochpolymere Membran oder Folie besitzt ein Netz von Öffnungen und Poren, durch die kleinere Diffundentenmoleküle hindurchwandern (Poren-, Kapillardiffusion)[74].

b) Besitzen Membranen keinerlei Poren, so erfolgt der Durchlaß von Diffundentenmolekülen auf Grund von "Lösungsdiffusion"[24]. Der Mechanismus der Lösungsdiffusion gliedert sich im einfachsten Fall in drei Schritte[81]:
   1) Lösen des Diffundenten in der Hochpolymerfolie,
   2) Wandern des Diffundenten durch die Folie,
   3) Austritt des Diffundenten aus der Folie.

   Die Durchlässigkeit (P) einer Hochpolymerfolie für einen Diffundenten ist dessen Löslichkeit (L) in dem betreffenden Hochpolymeren proportional. P, L und der Diffusionskoeffizient D stehen miteinander in Beziehung:

$$P = D \cdot L \qquad (1)$$

   Bei einer Untersuchung einer dieser drei Größen wird man stets die beiden anderen zur Ergänzung und Kontrolle mit zu berücksichtigen haben.

Die bisher angewachsene Flut von Veröffentlichungen zu diesen Problemen ist derart, daß eine umfassende Zusammenstellung nicht mehr möglich ist. Übersichten, die einzelne Themenkreise berücksichtigen, bestehen z.B. von L.H. Moll zum Problem "Durchlässigkeit von Kunststoff-Folien für Gase und Dämpfe"[15,46], von O. Fuchs[70] und A. Münster[71] zum Problem "Löslichkeit und Quellung von Hochpolymeren", von N. Buchner[72] zum Problem "Theoretische Ansätze zur Erklärung der Gasdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien", von R. M. Barrer[44] zum Problem "Diffusion in Elastomeren". Eine Registrierung von Arbeiten auf den Gebieten Permeation, Diffusion, Quellung u.a. bei Kunststoffen findet sich für den Zeitraum von ca. 1950-1960 in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" Bd. XIV[73].

In der Regel beruht der Durchgang von Gasen und Dämpfen durch Folien auf einer "Lösungsdiffusion". Bei hauchdünnen Folien kann jedoch auch Porendiffusion vorliegen, wie in den folgenden Messungen an einigen Folien gefunden werden konnte.

Vorstellungen über den Mechanismus der Kapillar- oder Hohlraumdiffusion haben besonders E. Manegold und Mitarbeiter[74] entwickelt. In einer Durchsicht des 1959 vorliegenden experimentellen Materials konnte jedoch N. Buchner[72] für die Gasdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien nachweisen, daß hier eine Porendiffusion nicht in Frage kommt, sondern die von Barrer theoretisch fundierte Lösungsdiffusion vorliegt. Die Wanderung des im Hochpolymerverband gelösten Diffundenten erfolgt durch Platzwechselvorgänge, die Polymerketten oder - bei verzweigten Polymeren - das Netzwerk befinden sich nicht in starrem Zustand, vielmehr finden ständige Segmentbewegungen statt, die einem kleinen Molekül die Möglichkeit zum Durchschlüpfen geben. Dieser Vorgang findet ein Maß in der

Diffusionskonstanten (D), die mit der Platzwechselfrequenz ν und der mittleren Springweite l in Beziehung steht:

$$D = 1/3 \; \nu \cdot l^2 \qquad (2)$$

A. T. DiBenedetto und Mitarbeiter[104,105,106] erläutern den Gasdurchgang durch amorphe Polymere an einem Zellenmodell.

Das Eindringen des Diffundenten in den Hochpolymerverband erfolgt nach den bekannten physikalisch chemischen Gesetzen für Lösungs- und Mischsysteme; die zwischen den Diffundenten und dem Hochpolymeren wirkenden Kräfte können eine Diffusion begünstigen oder behindern. Der Diffundent kann einen Hochpolymerverband auseinandertreiben und quellen oder gar lösen. Der Diffusionsvorgang ist also, wie das ja auch Beziehung 1 zeigt, untrennbar mit den Löslichkeitseigenschaften des Hochpolymeren verknüpft.

Es sind Versuche gemacht worden, die Strukturen von Quell- bzw. Lösungsmitteln mit denen der Hochpolymermoleküle in Beziehung zu bringen und nach Zusammenhängen zwischen "Konstitution und Löslichkeit" zu suchen. Solche Deutungen sind eingeschränkt statthaft innerhalb homologer Reihen organischer Lösungsmittel, allgemeine Regeln sind aus solchen Untersuchungen nicht zu erwarten[110,112]. Die alte Regel "similia similibus solvuntur" erhält gerade in der Hochpolymerchemie so weitgehende Einschränkungen, daß sie für eine Voraussage von Löseeigenschaften nicht herangezogen werden kann. Dennoch bieten Untersuchungen, die die konstitutionellen Eigenschaften von Lösungsmittel- und Makromolekül in Beziehung setzen, einen guten Ausgangspunkt für die Klärung von Diffusionsvorgängen.

Eine gute phänomenologische Einsicht in Lösevorgänge wird durch eine Abschätzung der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Komponenten erhalten[70]. Zwischen elektrisch neutralen Molekülen sind zu berücksichtigen: van der Waalskräfte, Dipolkräfte, Induktionskräfte und H-Brückenbindungen[102].

Im Bereich kleiner Moleküle tritt Lösung ein, wenn ein zu lösendes Molekül aus seinem Verband durch Solvatisierung durch Lösungsmittelmoleküle abgetrennt wird. In hochpolymeren Kettenverbänden werden dagegen schrittweise einzelne Segmente einer Hochpolymerkette solvatisiert. Tritt anschließend überwiegend Rückassoziation der Segmente an den Hochpolymerverband ein, so erfolgt keine Lösung.

Eine breitere Basis zur Deutung und zur Prognose des Geschehens in Lösungsmittel/Hochpolymer-Systemen geben die Ansätze von Flory und Huggins[35, 77, 103], die ihren Überlegungen die Gesetze der Thermodynamik zu Grunde legen. Die chemischen Potentiale $\Delta\mu_i$ in einem Lösungsmittel(1)/Hochpolymer(2)-Gemisch lassen sich darstellen als (v_i= Molenbrüche, P= Polymerisationsgrad):

$$\Delta\mu_1 = R\,T\,[\ln v_1 + (1 - 1/P)\,v_2] \qquad (3a)$$

$$\Delta\mu_2 = R\,T\,[\ln v_2 + (1 - P)\,v_1] \qquad (3b)$$

Diese Beziehungen gelten unter der Voraussetzung athermischer Lösung, die praktisch nicht erfüllt ist. Vielmehr tritt eine Verdünnungswärme ΔH auf, die nach Flory-Huggins durch Einführung eines zusätzlichen halbempirischen Gliedes, das die Hugginssche Konstante χ enthält, berücksichtigt wird:

$$\Delta\mu_1 = R\,T\,[\ln v_1 + (1 - 1/P) + \chi_1 v_2^2] \qquad (4a)$$

mit der Verdünnungswärme $\Delta H = R\,T\,\chi_1 v_2^2$ (4b)

Nach VanLaar, Hildebrand u.a.[77] wird die Verdünnungswärme auch beschrieben als:

$$\Delta H_1 = K\,V_1(\delta_1 - \delta_2)^2\,v_2^2 \quad \text{mit} \qquad (5)$$

$$\delta_i = \sqrt{L_i - R\,T/V_i} = \sqrt{e_i}\ [\mathrm{cal/cm^3}]^{1/2} \qquad (6)$$

Dabei stellen $\sqrt{e_i} = \delta_i$ die "kohäsiven Energiedichten"

(Kohäsionsenergien) der Mischungskomponenten dar, die nach Hildebrand in einfacher Weise berechnet werden können aus den Verdampfungswärmen L_i, aus der van der Waalschen Konstanten, aus dem kritischen Druck. Im folgenden sind kohäsive Energiedichten der Lösungsmittel aus den Oberflächenspannungen σ ermittelt worden:

$$\delta = k \left(\frac{\sigma}{V^{1/3}} \right)^{0,43} \quad \text{mit } k=4,1 \text{ (T-abhängig)} \qquad (7)$$

Ein dritter Löslichkeitsparameter, der neben den beiden Größen χ und δ häufig zur Deutung von Löslichkeitseigenschaften herangezogen wird, ist der zweite Virialkoeffizient B^+ des osmotischen Druckes:

$$\pi = \frac{R\,T}{M}\, c + B^+ c^2 \qquad (8)$$

$$\text{mit } B^+ = \frac{RT\, v_1}{M_{HP}^2} \left(1/2 - \chi_1\right)$$

In den folgenden Untersuchungen an begrenzt quellbaren vernetzten Hochpolymeren stehen die Permeations- und Diffusionsvorgänge im Vordergrund der Betrachtungen. Die damit untrennbar verbundenen Löslichkeits- bzw. Quellbarkeitserscheinungen werden im Zusammenhang mit den zugehörigen kohäsiven Energiedichten betrachtet werden.

In der Nomenklatur bezieht sich die vorliegende Arbeit auf die "Richtlinien für die Nomenklatur auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe" [118].

1.2 Die Hochpolymeren

Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die Prüfung des Durchlässigkeitsverhaltens einiger mehr oder weniger vernetzter und daher z.T. nur begrenzt quellbarer organischer Hochpolymerer gegenüber verschiedenen konstitutionell oder physikochemisch ver-

gleichbaren organischen Flüssigkeiten. Die untersuchten organischen Hochpolymeren sind handelsübliche technische, von Beimischungen, Weichmachern, Acceleratoren u.a. im wesentlichen freie Produkte, deren chemische Zusammensetzung in Tabelle I, deren physikalische Eigenschaften in Kap. 5.54 zusammengestellt sind.

Im wesentlichen können innerhalb der ausgesuchten Hochpolymeren zwei Klassen unterschieden werden:
1. C-C-Kettenpolymere, deren Eigenschaften durch den Vernetzungsgrad stark geprägt sind und durch Substituenten abgewandelt werden. Sie sind hydrophob: Polyäthylene, Polyisobutylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluoräthylen, Polyvinylcarbazol. Durch hydrophile Substituenten können C-C-Kettenpolymere jedoch auch hydrophile Eigenschaften bekommen: Polyvinylformal.
2. Polyester und Polyamide, deren Polymerketten durch Ionenbindungen geknüpft werden: Polyäthylenterephthalat, Polyamide. Diese Hochpolymeren sind hydrophil. Bei der Deutung von Löslichkeitserscheinungen und Durchlässigkeitsbestimmungen ist zu berücksichtigen, daß diese Verknüpfungen durch Säuren oder Laugen gesprengt werden können.

Die vorliegenden Untersuchungen umfassen im wesentlichen 10 handelsübliche Folienarten in mehr als 50 verschiedenen Folienstärken, die z.T. aus geeigneten Lösungsmitteln gegossen wurden, z.T. als technische Folien vermessen wurden.

Die in Kap. 5.54 mitgeteilten dielektrischen Eigenschaften der Testfolien stehen im Zusammenhang mit Untersuchungen des dielektrischen Verhaltens von Hochpolymeren während des Diffusionsvorganges. Diese Messungen sowie einige Permeationsbestimmungen mit einer dielektrischen Permeationsmethode gehen jedoch über das Thema der vorliegenden Arbeit hinaus, so daß hier nur ein Hinweis auf die Zusammenhänge zwischen Diffusion und dielektrischen

Tabelle I

Strukturelement	Typ	Handelsname
1. Polymerisate	C-C-Ketten	
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	Polyäthylen	Suprathen, Lupolen, Kalle-V-56+, V-57°
$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$	Polyisobutylen	Oppanol B 200
$-CH_2-CH(Ph)-CH_2-CH(Ph)-CH_2-$	Polystyrol (Ph=Phenyl)	Vestyron
$[-CH_2-CH(N)-]_n$	Polyvinylcarbazol	Luvican M 170
$-CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH(Cl)-CH_2-$	Polyvinylchlorid	Suprotherm
$-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$	Polytetrafluoräthylen	Teflon
$-CH_2-CH(O-CH_2-O)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(O-CH_2)-$ ++)	Polyvinylformal	Pioloform F
2. Polykondensate		
$[O-C_6H_4-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO]_n-O-CH_2-$	Polyäthylenterephthalat	Hostaphan
$-CO-[NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO]_n-NH-$	Poly-ε-caprolactam	Ultramid B Nylon-6
$-CO-[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_6-CO]_n-$	Hexamethylendiamin/Adipat	Nylon-6.6 Supronyl^x

+Niederdruckpolyäthylen °biaxial verstrecktes V-56

xMischprodukt aus 4 Teilen Nylon-6 und 6 Teilen Nylon-6.6

++statistische Formulierung

Eigenschaften von Hochpolymeren gegeben werden kann.

1.3 Die Lösungsmittel und Permeenten

Eine Zusammenstellung der untersuchten organischen Flüssigkeiten in Tabelle II gibt eine Übersicht über die Gesichtspunkte, nach denen sie ausgesucht wurden. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen werden in Kap. 5.53 zusammengefaßt.

Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen waren Permeations- und Quellfähigkeitsbestimmungen von Carbonsäuren und ihren Derivaten, besonders der Säurechloriden, Säureanhydriden und von verzweigten Carbonsäuren (Tabelle II, Gruppen 1-4). Es interessierten die Quellbarkeitseigenschaften von Äthern, Thioäthern und Aminen und inwieweit hydrophile oder polare endständige Substituenten einen Einfluß auf die Beweglichkeit von Polymersegmenten ausüben (Tabelle II, Gruppen 7). n-Alkane und Halogenalkane (Tabelle II, Gruppen 8 und 9) wurden in die Untersuchungen aufgenommen als Muster für stark unpolare bzw. polare Verbindungen.

Die Eigenschaften aromatischer und nicht aromatischer Substanzen sowie der Einfluß von Ringgrößen und von Substituenten an aromatischen Kernen werden mit Verbindungen der Gruppen 10 und 11 (Tabelle II) vergleichend geprüft. Die in Tabelle 5.51 zusammengestellten Permeationsmeßwerte umfassen insgesamt 17 Lösungsmittel mit mehr als 50 Folien. Die Meßwerte stellen Mittelwerte aus mindestens 2, häufig bis zu 10 Messungen dar. Es wurden etwa 900 Permeationsbestimmungen zur Auswertung herangezogen.

Die in Kap. 5.52 tabellierten Quellungsbestimmungen umfassen 95 Lösungsmittel mit 10 Hochpolymersorten. Die Meßwerte stellen Mittelwerte aus mindestens drei Bestimmungen dar, zur Fehlerermittlung (Kap. 5.55) werden statistische Mittel aus 10 Werten gebildet. Den tabellierten

Tabelle II

Pos.	Struktur		Gruppe
1	$H-(CH_2)_n-COOH$	n=0,1,2,3,4,5 6,7	n-Carbonsäuren
2	$X_2CH-COOH$	X=H, CH_3, C_2H_5, Cl	verzweigte Carbonsäuren
3	$H-(CH_2)-CO-Cl$	n= 1,2,3	n-Carbonsäurechloride
4	$O(CO-(CH_2)_n-H)_2$	n= 1,2,3	n-Carbonsäureanhydride
5	$H-(CH_2)_n-OH$	n=0,1,2,3,4,5, 6,8,10	n-Alkanole
6	$HO-(CH_2)_n-OH$	n=2,4,5,6	Diole
7	$X((CH_2)_n-Y)_2$	n=2,3,5,4 X=O,S,CH_2,NH Y=H,OH,Cl	Dialkyl-äther, -thioäther, -amine u.einige ihrer Diole u.Dichloride
8	$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$	n=3,4,5,6,8	n-Alkane
9	CH_2Cl_2,$CHCl_3$,CCl_4,CS_2		Chlormethane, Schwefelkohlenstoff
10		X=CH_2,O S, NH Y= CH_2,O Z=CH, N	gesättigte und ungesättigte Fünf- und Sechsringe
11	-X	X=H,F,Cl,Br,J,NO_2, COCl,CH_2OH CH_3,C_2H_5,C_2H_3,	Benzolderivate

Meßwerten liegen mehr als 3000 z.T. über mehrere Wochen andauernde Quellwägungsansätze zugrunde.

In Kap. 5.53 werden die physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel mitgeteilt. Die Oberflächenspannungen mußten in 20 Fällen mit einem Traube-Stalagmometer, die Kohäsionsenergiedichten in allen Fällen aus den Oberflächenspannungen, die Dichten in 10 Fällen mit einem Pyknometer bestimmt werden.

2. Theoretische Betrachtungen über die Kenngrößen

Die mathematische Behandlung des Diffusionsproblems bei Hochpolymerfolien ist in der Literatur weit verstreut. Besonders groß ist die Zahl von speziellen Untersuchungen, z.B. der Behandlung konzentrationsabhängiger[78,79,14,82] oder zeitabhängiger[9] Diffusion, anomaler Diffusion bei Grenzfällen z.B. im Einfrierbereich[76], Diffusion in füllstoffhaltigen oder weichgemachten Hochpolymeren usw. Ausgeprägt sind solche anomalen Diffusionen besonders bei stark quellbaren Hochpolymeren, am gründlichsten untersucht bei Elastomeren.

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich jedoch mit wenigen Ausnahmen - Polyisobutylen, Polystyrol - auf reine, stark vernetzte organische Hochpolymere, die nur begrenzte elastische Eigenschaften, d.h. nur begrenzte Quellbarkeit aufweisen. Ihre Diffusions- und Permeationseigenschaften können in der Regel unter den vereinfachenden Voraussetzungen der Ableitungen von H. Daynes[80] und R.M.Barrer[24,43] zur 'Lösungsdiffusion' von Gasen in Hochpolymeren gedeutet werden. Auf die Einschränkungen wird in den Einzelfällen hinzuweisen sein. Die für die Berechnungen der Kenngrößen eingesetzten Beziehungen seien im folgenden kurz skizziert. Hinsichtlich der ausführlichen mathematischen Ableitungen kann verwiesen werden auf die Monographien von R. M. Barrer[24], W. Jost[68], J. Crank[75], J. A. Hildebrand und R. L. Scott[77] sowie auf die Arbeiten von J. F. H. Custers[27], F. H. Müller und E. Hellmuth[38] u.a.

2.1 Der Diffusionskoeffizient

Einleitend (Kap. 1.1) war auf die drei Schritte beim Permeationsvorgang nach der Deutung als Lösungsdiffusion von Barrer hingewiesen worden:

1. Eindringen des Permeenten in die Oberfläche der Hochpolymerfolie unter Einstellung eines Lösungsgleichgewichtes zwischen Gas, Dampf- bzw. Flüssigkeitsraum und Folienoberflächenkonzentration des Gases, Dampfes bzw. der Quellflüssigkeit.
2. Wanderung des Permeenten durch die Folie (Diffusion) unter Einstellung eines konstanten Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Folienseiten.
3. Austritt und Abdampfen des Permeenten von der Austrittsfläche der Hochpolymerfolie.

Aus diesem Ablauf ergeben sich zwei grundsätzlich verschiedene Diffusionsphasen:

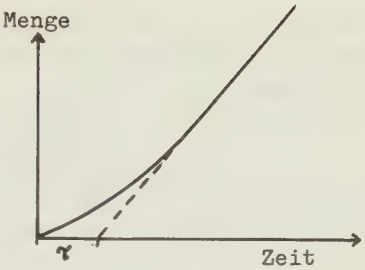
a) Die nichtstationäre Anlaufphase in der Zeit bis zur Einstellung eines konstanten Konzentrationsgradienten in der Folie. Aus den Meßwerten während dieser Phase können Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

b) Die stationäre Permeationsphase nach Einstellung eines konstanten Konzentrationsgradienten in der Folie. Permeationskoeffizienten werden aus den Meßwerten während dieser Phase ermittelt.

Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus der nichtstationären Anlaufphase ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1. Nach den Überlegungen von Daynes und Barrer kann aus Permeationsmenge/Zeit -Diagrammen (Induktionszeitdiagrammen) (Skizze 1) aus Permeationsmessungen durch Extrapolation des linearen Teils (Phase stationärer Diffusion) der Permeationsmenge/Zeit-Kurve auf die Zeitabszisse die Induktionszeit τ ermittelt werden. Die Induktionszeit τ steht mit der Foliendicke d, dem

Diffusionskoeffizienten D und den Konzentrationen c_1 (Konzentration an der Eintrittseite des Permeenten in die Folie) und c_o (Konzentration an der Austrittseite des Permeenten aus der Folie) in der Beziehung



Skizze 1 Induktionsdiagramm

$$\tau = \frac{d^2}{6D} - \frac{c_o d^2}{2D\,c_1} \qquad (9)$$

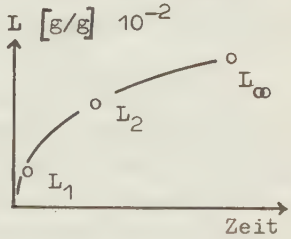
Unter der Voraussetzung $c_o \ll c_1$ oder $c_o = 0$ vereinfacht sich Beziehung (9) zu

$$\tau = \frac{d^2}{6\,D} \qquad (10) \qquad\qquad D = \frac{d^2}{6\tau} \qquad (11)$$

D kann also in einfacher Weise aus der Induktionszeit bestimmt werden.

2. Auch aus der Anlaufphase von Quell/Zeit-Kurven (Skizze 2) kann für Folien und Platten in einfacher Weise ein mittlerer Diffusionskoeffizient berechnet werden. Es gilt[27,28]

$$\frac{L_t}{L_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\, e^{-(\pi^2/d^2)Dt} \qquad (12)$$



Skizze 2 Quell/Zeit-Diagramm

Für Werte $L_t/L_\infty > 0{,}4$ können nach dieser Beziehung unter Auflösung nach D diskutable Diffusionskoeffizienten berechnet werden:

$$D = \frac{d^2}{\pi^2}\;\frac{d\,\ln(1-L_t/L_\infty)}{d\,t} \qquad (13)$$

Es werden dafür aus Quellwägungen die Quotienten L/L_∞ gebildet, die in der Form $\ln(1-L/L_\infty)$ in einem Diagramm gegen die zugehörigen Zeiten aufgetragen werden. Aus

dem Anstieg der Geraden ergibt sich dann nach Beziehung (13) der Diffusionskoeffizient (vgl. dazu Tabelle 5.514 und Anwendungen in Kap. 4).

3. Schließlich kann ein mittlerer Diffusionskoeffizient auch als Quotient des durch eine Permeationsmessung erhaltenen Permeabilitätskoeffizienten P und des durch eine Wägungsbestimmung erhaltenen Löslichkeitskoeffizienten L erhalten werden: $D = P/L$ (vgl. Kap. 2.2).

4. Einen Ansatz zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten aus den Durchdringungszeiten von Flüssigkeiten durch eine Serie verschieden dicker Folien unter der Voraussetzung gleichartiger Materialbeschaffenheit entwickelte W. Schneider[86]. Diese Methode erfordert einen größeren rechnerischen Aufwand. Es genüge daher hier ein Hinweis.

2.2 Der Permeabilitätskoeffizient

In der stationären Permeationsphase ist nach dem ersten Fick'schen Gesetz[44,83] die Menge dn eines Permeenten, die durch eine Folienfläche q hindurchwandert, proportional dem Diffusionskoeffizienten D, der Folienfläche q, dem Konzentrationsgradienten dc/dx und der Zeit dt:

$$dn = - D\, q\, \frac{dc}{dx}\, dt \qquad (14)$$

Bei konstanten Diffusionskoeffizienten kann für das Folienproblem im Falle dx=d (d=Foliendicke) und $c_1 \gg c_o$, $c_o = 0$ der Konzentrationsgradient durch $\Delta c/d = c_1 - c_o/d = c_1/d$ wiedergegeben werden. Die Permeationsgeschwindigkeit im stationären Zustand P' ist dann nach Barrer:

$$P' = - \Delta n/\Delta t = D\, q\, c_1/d \quad [cm^2/sec] \qquad (15)$$

Praktisch gemessen wird mit den üblichen Permeationsmeßmethoden (vgl. Kap. 3) der Permeabilitätskoeffizient P, der entsprechend Beziehung 16 definiert wird:

$$P = \frac{\Delta n \cdot d}{\Delta t \cdot q} = D \cdot c_1 \rightarrow D \cdot L \left[g/cm \cdot sec\right] \qquad (16)$$

wobei, wie ein Vergleich mit Beziehung 1 zeigt, c_1 den Löslichkeitskoeffizienten darstellt.

Wird die Permeabilität durch Gas- bzw. Dampfdruckmethoden gemessen, so ist statt Δc unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes $c = L \cdot p$ einzuführen: $\Delta c = L \cdot \Delta p$. Es folgt dann

$$P' = \frac{D \cdot q}{d} \cdot L \cdot \Delta p \qquad (17)$$

Für den Permeabilitätskoeffizienten ergibt sich dann die Definition

$$P = D\,L = \frac{\Delta n\, d}{\Delta t\, q\, \Delta p} \left[\frac{Ncm^3\ cm}{sec\ cm^2\ at}\right] \qquad (18)$$

Durch Δp wird die Dampfdruckdifferenz zu beiden Seiten der Meßfolie berücksichtigt. Bei Vergleichen von P-Werten aus unterschiedlichen Meßmethoden ist auf diesen Unterschied zwischen den Beziehungen 16 und 18 zu achten.

Entsprechend der Vielzahl der bestehenden Permeationsmeßmethoden (vgl. Kap. 3) sind auch die Einheiten, in denen Permeabilitätskoeffizienten angegeben werden, sehr verschieden. In der vorliegenden Arbeit wurden Permeabilitätskoeffizienten in den Einheiten Mol/cm·sec errechnet. Zur Erleichterung der Umrechnung von Literaturwerten in diese Einheiten findet sich im Anhang (Kap. 6.1) eine Zusammenstellung einer Anzahl von Umrechnungsgleichungen.

Aus Beziehung (16) und (18) wird ersichtlich, daß P auch indirekt aus der Messung von Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten ermittelt werden kann (vgl. Tabelle 5.514).

2.3 Der Löslichkeitskoeffizient

Ähnlich der Situation bei Permeationsmessungen finden sich bei der Ermittlung von Löslichkeitskoeffizienten je nach

den Meßmethoden in der Literatur abweichende Dimensionen, die bei einer vergleichenden Durchsicht zu beachten sind.

Löslichkeitskoeffizienten werden häufig durch Sorptions- oder Gaspermeationsbestimmungsmethoden unter Berücksichtigung der Dampfdruckdifferenzen ermittelt (vgl. Kap. 3) und haben die Dimensionen Gewichts- oder Volumeneinheit Dampf oder Gas pro Volumeneinheit Hochpolymeres mal Druckdifferenz, z.B. $g/cm^3 \cdot Torr$ und entsprechen dem in Beziehung 18 enthaltenen Koeffizienten L.

Quellbarkeitskoeffizienten werden meist durch Wägemethoden (vgl. 3.13) ermittelt und haben die Dimension Gewichtseinheit Lösungsmittel pro Gewichts- oder Volumeneinheit Hochpolymeres, z.B. g/cm^3 . Sie entsprechen damit dem in Beziehung 16 enthaltenen Löslichkeitskoeffizienten L.

Im Prinzip können derartige Koeffizienten durch Berücksichtigung des Dampfdruckes des Lösungsmittels bei der Meßtemperatur in die Koeffizienten der Beziehung 16 umgerechnet und dann zu Vergleichen herangezogen werden.

Für die folgenden Untersuchungen ergab sich als günstigste Auswertungsmethode der Quellbarkeitsmessungen die Errechnung von molaren Quellbarkeitskoeffizienten q in der Dimension Mol Diffundent/Mol Hochpolymerbaueinheit (vgl. Kap. 5.4) oder zum Vergleich mit Koeffizienten, die aus Beziehung 16 als

$$L = D/P \qquad (19)$$

erhalten wurden, in der Dimension Mol Diffundent / g Hochpolymeres .

Eine vergleichende Untersuchung mit einer großen Zahl von Meßwerten kann anschaulich am besten graphisch ermöglicht werden. Für solche Darstellungen hat sich die Einführung von molaren Quellfraktionen Q als brauchbar erwiesen (vgl. Kap. 5.52)[26]:

$$Q = \frac{q'}{100+q} \qquad (20)$$

2.4 Kohäsionsenergiedichte und Löslichkeit beziehungsweise Quellbarkeit von Hochpolymeren

Die Kohäsionsenergiedichten (δ bzw. $\sqrt{e}$) stehen über die Verdampfungswärmen L mit den Wechselwirkungsenergien der Moleküle in enger Beziehung.

Nach Gleichung 6 waren die Kohäsionsenergiedichten definiert:

$$\sqrt{e} = \sqrt{\frac{L - RT}{V}}$$

wobei L die meßbare äußere Verdampfungswärme, RT die unter Voraussetzung der Gültigkeit der Gesetze für ideale Gase gegen den äußeren Druck zu leistende Arbeit darstellen. e ist dabei das Verhältnis der inneren molaren Verdampfungswärme E = L - RT zum Molvolumen: e = E/V, wobei E die Energie darstellt, die aufgewandt werden muß, um die Summe der Wechselwirkungsenergien eines Moleküls zu den Nachbarmolekülen zu überwinden.

Damit bedeutet Gleichung 5:

$$\Delta H_1 = K\, V_1\, (\delta_1 - \delta_2)\, v_2^2,$$

daß geringste Verdünnungswärmen bzw. beste Mischbarkeit oder Löslichkeit zweier Komponenten dann erreicht wird, wenn die Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen einer Stoffkomponente 1 und denen einer Komponente 2 bzw. die Differenz der Kohäsionsenergiedichten beider Komponenten am kleinsten ist.

Einleitend (S. 6) waren die Größen erwähnt, aus denen Kohäsionsenergiedichten ermittelt werden können. Diese Größen können bei hochpolymeren Substanzen in der Regel nicht gemessen werden, so daß die Ermittlung von δ-Werten für Hochpolymere nur indirekt über Quellmessungen mit Lösungsmitteln bekannter δ-Werte erfolgen kann.

Im Gegensatz zu den Hugginsschen Konstanten oder den zweiten Virialkoeffizienten, die nur an Mischungssystemen gemessen werden können, können Kohäsionsenergiedichten an reinen Lösungsmittelkomponenten gemessen werden. Das ist ein großer Vorteil für eine voraussagende Begutachtung von Hochpolymer/Lösungsmittel-Systemen. Eine Schwierigkeit wird jedoch bei der Berechnung und Deutung von und mit Kohäsionsenergiedichten dadurch verursacht, daß die theoretischen Grundlagen zu ihrer Berechnung auf den Hypothesen des Verhaltens der Lösungskomponenten wie ideale Gase - also unpolar und von kugelförmigem Molekülbau - aufbauen.

Die Anwendung der Methode der Deutung des Verhaltens von Hochpolymer/Lösungsmittel-Systemen auf Grund ihrer Kohäsionsenergiedichten darf daher, auch wenn sie oft zu guten Ergebnissen geführt hat, nur unter entsprechenden Vorbehalten erfolgen.

Von den verschiedenen Methoden zur Ermittlung der Kohäsionsenergiedichten von Hochpolymeren[77,35] ist die folgende auch zur Bestimmung der KED von vernetzten Hochpolymeren verwendet worden[109]: entsprechend der Beziehung 21

$$\Delta H_1 = KV_1(\delta_1 - \delta_2)^2 v_2^2 = T\Delta S_1 \qquad (21)$$

(S = Entropie, vgl. Beziehung 5) und unter der Bedingung $\varphi = T\Delta S_1/v_2^2$ werden nach Beziehung 22

$$\sqrt{\frac{\varphi}{V_1}} = \sqrt{K}\,(\delta_1 - \delta_2) \quad \text{mit } \varphi = \ln \frac{L^x_{max}}{L_{max}} \qquad (22)$$

die durch Quellwägungen bestimmten $\sqrt{\varphi/V_1}$-Werte gegen die Kohäsionsenergiedichten der Lösungsmittel δ_1 für eine Reihe komologer Lösungsmittel aufgetragen. L^x_{max} ist dabei der größte Quellwert aus der untersuchten Homologenreihe, der auf Grund eines Diagrammes L_{max} gegen δ_1 als Maximum der Gauß'schen Glockenkurve (vgl. Diagramme 62-66) ermittelt wurde. Es ergibt sich eine Gerade, die beim Wert

$\sqrt{\varphi/V_1} = 0$ den Kohäsionsenergiedichtewert des Hochpolymeren δ_2 besitzt (vgl. dazu Diagramme 67-69 und Kap. 4.13).

3 Meßmethoden

3.10 Bekannte Methoden zur Bestimmung von Permeabilitäts-, Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten.

Die Zahl der Methoden zur Untersuchung von Permeations-, Diffusions- oder Löslichkeitsverhalten organischer Hochpolymerer ist dem Interesse entsprechend, das in der Praxis an der Aufklärung derartiger Probleme besteht, außerordentlich groß. In der Literatur finden sich einige Ansätze, eine Übersicht über die bestehenden Verfahren zu geben (Zitate: 15, 24, 26, 35, 46, 57).

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei neue Verfahren (Kap. 3.2 und 3.3) zur Messung des Permeations- und Diffusionsverhaltens organischer Flüssigkeiten bei Kunststoff-Folien entwickelt, eine Leitfähigkeits- und eine gaschromatographische Methode. Die Leitfähigkeitsmethode ist auf hydrolysierbare bzw. in wäßriger Lösung Elektrolyten bildende organische Substanzen beschränkt, besitzt aber für diese eine hohe Empfindlichkeit. Die gaschromatographische Methode ist in ihrer Anordnung außerordentlich einfach und besitzt einen sehr breiten Anwendungsbereich.

Auf eigene Permeationsmessungen mit einer dielektrischen Methode wurde bereits S. 7 hingewiesen. Diese Untersuchungen gehen jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und werden Gegenstand späterer Mitteilungen sein.

In der Deutung der Meßergebnisse werden in vielen Fällen ergänzend aus der Flut der Veröffentlichungen über Permeations-Diffusions- und Quellmessungen solche in der Regel in anderer Methode gewonnenen Meßwerte herangezogen werden müssen, deren Beurteilung eine Kenntnis der Arbeitsmethode erfordert. Es ist daher eine kurze systematische

Übersicht über die Grundzüge der bekannten Verfahren notwendig:

Je nach Aufgabenstellung sind zu unterscheiden:

Permeationsmethoden
Diffusionsmethoden
Sorptions- und Desorptionsmethoden
Quellungsmethoden

Häufig wird die Bestimmung von Permeations- (P) und Diffusionskoeffizienten (D) erstrebt; nach Beziehung 1: $P = D \cdot L$ kann der Löslichkeitskoeffizient L aus P und D berechnet werden. Analog kann bei Kenntnis von D und L auch P berechnet werden etc.

In großen Zügen kann man die bestehenden Verfahren nach den zur Messung herangezogenen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Permeenten einteilen in

1. Dampfdruckverfahren
2. Volumenverfahren
3. Wägungsverfahren
4. Spezielle Verfahren, die eine besondere physikalische oder chemische Eigenschaft des Permeenten zur Bestimmung nutzen
5. Kombinierte Verfahren

3.11 Dampf- bzw. Gasdruckverfahren

Es sind zu unterscheiden Permeations- und Sorptionsmethoden.

α Für die Bestimmung der Permeation und Diffusion von Gasen und Dämpfen bei hochpolymeren Folien gibt es eine Vielzahl von Anordnungen, bei denen im Prinzip die Prüffolie als Membran zwischen zwei Kammern befestigt wird, deren eine mit dem zu testenden Prüfgas bzw. Dampf gefüllt wird. Der Druckanstieg in der anderen in der Regel evakuierten Kammer wird manometrisch bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur bestimmt. Solche Verfahren werden z.B. beschrieben unter: 21, 22, 23, 24, 41, 43, 44, 28, 29, 30, vgl. auch 15, 46.

β In einem im Prinzip ähnlichen Verfahren wird der durchgedrungene Dampf ausgefroren, die ausgefrorenen Proben werden wieder verdampft. Bei konstantem, bekannten Volumen der Meßapparatur und konstanter Temperatur wird durch eine Dampfdruckmessung die Permeationsmenge bestimmt: 36, 42, 52.

γ Für die Bestimmung der Sorptions- und Desorptionsisothermen von Gasen und Dämpfen bei Kunststoffen bestehen Apparaturen, in denen eine eingewogene Menge eines Hochpolymeren mit einer bestimmten Menge eines Dampfes in das Sorptionsgleichgewicht gebracht wird. Bei konstantem Volumen der Apparatur wird auf Grund der Druckabnahme bzw. Druckzunahme bei Sorption bzw. Desorption die Dampfmenge manometrisch bestimmt: 54, 55.

3.12 Volumenverfahren

Es sind zu unterscheiden Sorptions- und Quellungsverfahren

α Ein im Prinzip der Methode 3.11 ähnliches Verfahren beschickt eine geschlossene Apparatur, die eine Gasbürette enthält, mit einer bestimmten Menge eines Prüfdampfes. Die durch Sorption des Dampfes an die Hochpolymerprobe verursachte Volumenabnahme bzw. die bei Desorption verursachte Volumenzunahme wird volumetrisch gemessen: 12, 51, 53.

β Die Volumenveränderung von Kunststoffproben bei ihrer Quellung in einem Quellmittel kann durch eine mikroskopische Ausmessung bestimmt werden und z.B. zur Ermittlung der Huggin'schen Konstanten χ etc. herangezogen werden: 25.

γ Permeationsbestimmungen von Gasen und Dämpfen können in einer 3.11α ähnlichen Anordnung auch volumetrisch durchgeführt werden. Die Prüffolie ist zwischen zwei Kammern eingespannt, zwischen denen ein konstanter Gesamtdruckunterschied besteht. Die Volumenzunahme auf der Unterdruckseite, die infolge des Gasdurchgangs durch die Folie auftritt, wird gemessen: 16, 66, 67.

3.13 Gewichtsbestimmungsverfahren

Es sind zu unterscheiden Permeations-, Sorptions- und Quellungsverfahren.

α Zur Bestimmung von Dampfdurchlässigkeiten von Hochpolymerfolien werden verschiedene Ausführungen von Schalenverfahren (cup-Verfahren) beschrieben. Z.B. wird eine Schale mit dem Permeenten beschickt und mit der Prüffolie dicht verschlossen. Der Gewichtsverlust der Anordnung bei konstanter Temperatur und kontrollierten Druckverhältnissen in dem Meßraum wird in Abhängigkeit der Zeit gewogen: 4, 6, 7, 8, 32, 33.

β In Umkehrung des vorstehenden Vorgehens kann die Schale mit einem Absorptionsmittel für den Prüfdampf (im Falle von Wasserdampf z.B. Chlorcalcium oder Silikagel) gefüllt, mit der Prüffolie fest verschlossen und in eine konstante Dampfatmosphäre (z.B. über eine Salzlösung) gebracht werden. Die Gewichtszunahme der Versuchsanordnung wird gewogen: 5, 12, 17.

γ Häufig werden in Abwandlung von 3.13α direkt aus dem Kunststoffmaterial gefertigte Behältnisse mit der Testflüssigkeit gefüllt und ihr Gewichtsverlust gewogen, z.B. 11.

δ In Abwandlung des Zweikammerpermeationsverfahrens 3.11 ß kann die Menge des nach Permeation ausgefrorenen Permeenten statt durch eine Dampfdruck- oder Volumenbestimmung durch eine Wägung (Torsionswaage) bestimmt werden: 37.

ε Sorptions- und Desorptionsbestimmungen werden mit hoher Empfindlichkeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in geschlossenen Apparaturen durchgeführt, in denen die Kunststoffprobe an einer Torsionswaage (McBain-Bakr-Waage) befestigt und gewogen wird: 9, 10, 12, 13, 14, 18, 31, 39, 40.

ζ Der Löslichkeitskoeffizient begrenzt quellbarer Hochpolymerer wird in der Regel durch Wägungen bestimmt. Dazu wird eine Probe des Hochpolymeren in das Quellmittel gebracht

und bis zum Erreichen des Endquellgewichtes Q_{∞} gewogen. Aus dem Quell-/Zeitverlauf kann ein Diffusionskoeffizient errechnet, aus Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten auf die Permeabilität geschlossen werden: 25, 26, 27.

3.14 Spezielle Bestimmungsmethoden, die eine besondere physikalische oder chemische Eigenschaft des untersuchten Permeenten zu seiner Bestimmung heranziehen.

α Zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Folien für Wasser wird eine hygrophotographische Methode beschrieben: 58. Die Meßfolie wird mit einem feuchteempfindlichen Film fest verbunden und einer Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt. Die Zeit bis zur Verfärbung des Films wird als Durchdringungszeit festgestellt.

β Eine quantitative Analysenmethode wird zur Bestimmung der Permeation von ätherischen Ölen durch Kunststoffbehältnisse verwendet: 34.

γ Die Durchlässigkeit von Kunststoff-Folien in wässrigen Lösungen für Ionen kann durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Die Prüffolie wird als Membran zwischen zwei Kammern befestigt, deren eine K_1 mit reinem destilliertem Wasser gefüllt ist, deren andere K_2 Salpetersäure enthält. Die Leitfähigkeitszunahme in K_1 wird gemessen: 19, vgl. auch 20.

δ In anderen Verfahren wird die Menge des Permeenten, der eine Prüffolie durchdrungen hat, durch qualitative oder quantitative chemische Reaktionen, die z.B. für den Permeenten spezifisch sind, bestimmt: 45, 59.

ε Die Diffusionsvorgänge bei der Farbstoffwanderung durch Cellulosefasern oder Polyamidfasern können mikroskopisch oder spektralphotometrisch untersucht werden: 60, 64.

ϑ Die Anwendung von Isotopen zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen ist besonders durch Versuche mit Tritium und C 14 als Tracern bekannt: 61, 62, 63.

η Die Durchlässigkeit von Folien für Gase, besonders O_2, unter verschiedenen Feuchtegraden wird in Dampfdruckmeßzellen gemessen. Dabei wird die Zusammensetzung des Dampfgemisches über und unter der Folie gaschromatographisch analysiert: 65, 101.

3.15 Kombinierte Verfahren

α Zur Erhöhung der Genauigkeit und Erzielung unabhängiger Kontrollwerte wird eine gravimetrisch, vollautomatisch messende Apparatur beschrieben, in der eine 3.13 δ analoge Permeations- und eine 3.13 ε analoge Sorptionsmethode kombiniert werden: 38.

β W. R. Moore zieht zur Untersuchung des Quellverhaltens von Nitrocellulosen eine 3.13 γ analoge Quellwägung, eine 3.12 β analoge Quellvolumenbestimmung und eine dielektrische Bestimmung der Veränderung des Lösungsmittelgemisches während des Quellvorganges heran.

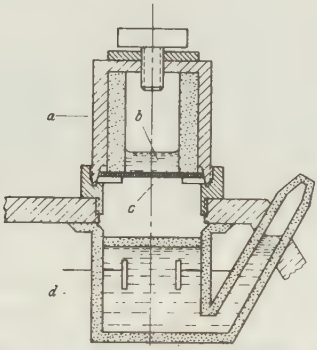
3.2 Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Permeabilitäts- und Diffusions-Koeffizienten mit einem Leitfähigkeitspermeameter

3.21 Meßprinzip

Verschiedene wasserlösliche organische Flüssigkeiten wie aliphatische Carbonsäuren, aliphatische Amine u.a. bilden in wäßriger Lösung Ionen, die durch ihre elektrische Leitfähigkeit quantitativ nachgewiesen werden können. Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen hängt ab von der Temperatur, der Konzentration und dem Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes. Um Leitfähigkeitsmessungen für Konzentrationsbestimmungen verwenden zu können, fertigt man sich ein Eichdiagramm an, in dem die spezifischen Leitfähigkeiten über den Konzentrationen aufgetragen werden (vgl. Kap. 5.43).

Das Prinzip[87)] der im folgenden beschriebenen Methode beruht darauf, daß der Permeent, der eine Folie durchdringt,

z.B. Ameisensäure, in Wasser eindiffundiert und die Leitfähigkeit erhöht. Die Meßanordnung zur Bestimmung der Foliendurchlässigkeit (Skizze 3) besteht aus einem Prüfzylinder a zur Aufnahme des Prüfstoffes b, der darunter angebrachten



Skizze 3

Prüffolie c und dem Testraum, einer Leitfähigkeitsmeßzelle d. Bei Verwendung von bidestilliertem Wasser als Meßflüssigkeit (elektrischer Widerstand R = 10^5 - 10^6 Ohm) können mit Hilfe dieser Apparatur bereits γ-Mengen der Prüfsubstanz, die die Folie durchdringen und in die Meßlösung eindiffundieren erfaßt und der Permeaktionsverlauf kontinuierlich verfolgt werden.

Bei der Konstruktion der Meßzellen war zu beachten, daß viele Kunststoffe Additive enthalten, die durch Wasser herausgelöst werden können und die dem Wasser dann eine Leitfähigkeit verleihen, die dieser Methode einen erheblichen Fehler anhängen würde. Die Meßzellen müssen daher so beschaffen sein, daß die Meßflüssigkeit die Folie nicht berührt. Der Permeent muß also, nachdem er aus der Folie ausgetreten ist und bevor er in die Meßflüssigkeit eindringt, einen Luftraum durchdringen. Ein Fehler, der durch eine dadurch verspätete Indikation des Permeenten entsteht, kann gegenüber der - im Verhältnis zur Durchdringungszeit durch den Luftraum - sehr großen Permeationszeit

durch die Folie vernachlässigt werden.

Die Leitfähigkeitsmethode ist auf die Untersuchung einer begrenzten Gruppe von organischen Flüssigkeiten als Permeenten beschränkt. Neben der Permeabilität von flüssigen aliphatischen Carbonsäuren durch Hochpolymerfolien kann z.B. auch die Permeabilität flüssiger aliphatischer Alkylamine mit dieser Methode bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode gerade bei derartigen Substanzen gegenüber anderen Permeationsmeßverfahren liegt in ihrer hohen Ansprechempfindlichkeit auf bereits kleinste Permeentenmengen. Bei der Entwicklung der im folgenden Kap. 3.3 beschriebenen, auf einen sehr viel breiteren Kreis organischer Flüssigkeiten anwendbaren gaschromatographischen Permeationsmeßmethode zeigte sich, daß z.B. das Permeationsverhalten von Carbonsäuren dort bei Verwendung von Metallsäulen nicht gut gemessen werden kann, da offenbar durch Resorption der diffundierten Carbonsäuren an den Metallwänden der Säulen ein Teil für die Anzeige verloren geht. Es ist auch der zeitliche wie sachliche Aufwand für eine gaschromatographische Messung größer als für eine Leitfähigkeitsmessung. Für organische Flüssigkeiten, die in wäßriger Lösung eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen, hat also die Leitfähigkeitsmethode gegenüber der gaschromatographischen viele Vorteile.

3.22 Beschreibung der Meßanordnung

Die Meßanordnung besteht aus einem Permeationsmeßgerät (Permeameter), einer Leitfähigkeitsmeßbrücke mit einer möglichst großen Genauigkeit im Bereich von 10^6 bis 10^4 Ohm[x] und einem Thermostaten zur Regelung der Temperatur der Meßflüssigkeit.

---

[x] Die hier durchgeführten Messungen wurden mit den Leitfähigkeitsmessern WTW Type LBA und Philips Typ GM 4249 gemessen.

Zwei Ausführungen von Permeametern, mit denen die vorliegenden Messungen durchgeführt wurden, zeigt Abb. 1.

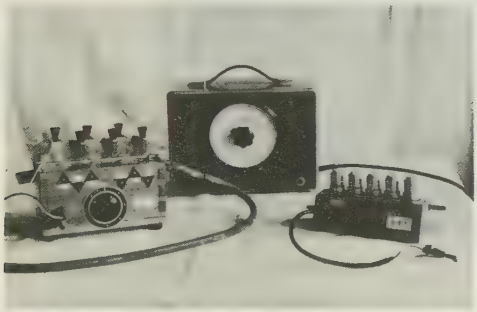


Abb. 1

Ein solches Gerät besteht aus einer Reihe durch einen elektrischen Schalter einzeln abgreifbaren Leitfähigkeitsmeßzellen, von denen jede zum besseren Reinigen und Durchmeschen einen Hals mit einem Normschliffverschluß NS 5 besitzt, der während einer Messung verschlossen gehalten wird. In die Zelle sind zwei Platinelektroden eingelassen, die nach oben mit einer Glasbrücke abgeschirmt sind. Das Volumen jeder Zelle ist so gehalten, daß sie mit 1 ml gerade bis zum oberen Rand der Glasbrücke gefüllt ist. Durch den Zellenhals kann nach einem Permeationsversuch die Meßlösung leicht abgesaugt werden. Nach Durchspülen der Zelle mit destilliertem Wasser ist sie wieder arbeitsbereit. Abb. 2 zeigt rechts eine solche Zelle (hier noch ohne Zellenhals und Schliffverschluß), wie sie in den Permeametern der Abb. 1 enthalten ist.

Die zur Befestigung der Prüffolie über der Leitfähigkeitszelle erforderlichen Einzelteile veranschaulicht Abb. 2. (vgl. S. 28).

Der Flansch eines gläsernen Aufsatzzylinders wird in flüssiges Bienenwachs getaucht und auf eine zugeschnittene Prüffolie gedrückt bis das Wachs erhärtet ist (ca. 20 Sek.).

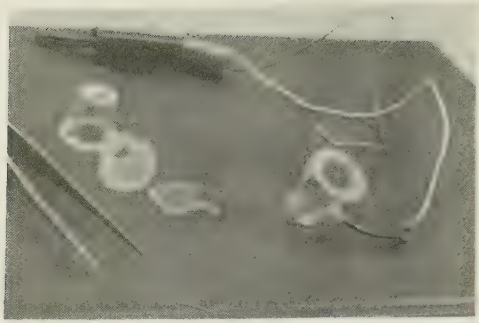


Abb. 2

Dann werden 0,1 - 0,2 ml Testflüssigkeit auf die Prüffolie getropft und die Zylinderhaube mit einem in flüssiges Bienenwachs getauchtem Glasplättchen verschlossen. Es wird die Zeit notiert und das so vorbereitete Aufsatzsystem mit Federdruck auf eine Leitfähigkeitsmeßzelle des Apparates 122 (Abb. 1 rechts) gebracht. Für Apparat 111 wurden verschraubbare Zylinderhauben entwickelt (Abb. 3).[xx]

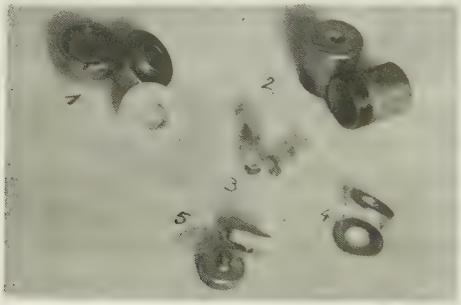


Abb. 3

[xx] Bei der Anfertigung solcher Teile aus Metall ist zu berücksichtigen, daß die Resorptionsfläche der Meßanordnung unter der Meßfolie über der Meßflüssigkeit auf ein Minimum reduziert werden muß. Besonders Carbonsäuren werden bevorzugt von den Metalloberflächen resorbiert.

Aus dem zu prüfenden Folienstück wird ein Rundstück mit dem Durchmesser des Zwischenringes 4 geschnitten, in den Testzylinder 2 eingelegt, mit einem Zwischenring 4 festgeklemmt und mit dem Ansatz 1 festgeschraubt. Die Stifte am Zwischenring 4 dienen zum Arretieren; sie sollen ein Verrutschen der Folie beim Verschrauben verhindern, um ein Zerreißen sehr dünner Folien zu vermeiden. Der fertige Aufsatz wird dann auf die Meßzelle im Permeameter aufgeschraubt. Als Dichtung können Teflonringe oder Silikonfett verwendet werden. Durch die obere Öffnung des Prüfzylinders 2 werden etwa 0,5 ml der Prüfflüssigkeit auf die Prüffolie getropft, die Öffnung mit einer Zylinderschraube 5 verschlossen. Die Meßzelle wird mit einer Schliffkappe 3 verschlossen und die Zeit des Meßbeginns notiert. Die Leitfähigkeitsänderung wird in dem Permeationsverlauf angepaßten Zeitabständen gemessen.

3.23 Auswertung der Messungen

Mit Hilfe des Permeameters wird während einer Permeationsmessung der Widerstandsabfall der wäßrigen Meßlösung zeitlich verfolgt. Die gemessenen Widerstandswerte R werden in die zugehörigen spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_t$ umgerechnet:

$$\varkappa_t = G / R \quad [1/\Omega\,\mathrm{cm}] \tag{23}$$

G ist die für jede Meßzelle durch Eichen zu ermittelnde Zellkonstante (vgl. Kap. 5.42). Durch Abzug der anfänglichen Eigenleitfähigkeit $\varkappa_o$ der Meßlösung von $\varkappa_t$ erhält man die Leitfähigkeitszunahme $\Delta\varkappa$:

$$\Delta\varkappa = \varkappa_t - \varkappa_o \tag{24}$$

und hieraus unter Berücksichtigung der bekannten Leitfähigkeits-Konzentrationsbeziehungen die zugehörigen Konzentrationswerte c:

$$c = \Delta\varkappa \cdot \ddot{A} / \Lambda \quad [g / cm^3] \tag{25}$$

mit Ä = Äquivalentgewicht des Permeenten in g und Λ = Äquivalentleitfähigkeit des Permeenten in wäßriger Lösung in cm^2/Ω .

Der Einfachheit halber empfiehlt es sich jedoch für jeden Permeenten ein entsprechendes Umrechnungsdiagramm $\Delta\varkappa$ / c aufzunehmen, das durch Eichen oder, sofern die Dissoziationskonstanten der Permeenten bekannt sind, auch durch Rechnung erhalten werden kann (vgl. Kap. 5.43).

Aus den Umrechnungsdiagrammen können die den gemessenen Zunahmen der spezifischen Leitfähigkeiten $\Delta\varkappa$ zugehörenden Konzentrationswerte c abgelesen werden. Nach Gleichung (26) werden daraus die Permeationsmengen ermittelt:

$$n = v\,c \quad [g] \qquad (26)$$

wobei v das Volumen der Meßlösung bedeutet (in den beschriebenen Meßapparaten beträgt v = 1 ml).

Die Permeationsmengen n oder gleich die flächenbezogenen Flußmengen I = n/q werden in einem Permeationsdiagramm gegen die zugehörigen Versuchszeiten t eingetragen, wie Skizze 4 zeigt.

Skizze 4

Man erhält die typischen Induktionsdiagramme mit einem nichtlinearen Anfangsverlauf der Permeation und nach

Erreichen einer konstanten Permeation dem linearen Mengenanstieg. Der lineare Kurventeil liefert nach Gleichung (27) die auf die Folienfläche q bezogene Flußgeschwindigkeit I:

$$I = \frac{n}{q \cdot t} \quad \left[g/cm^2 \cdot sec\right] \qquad (27)$$

Häufiger als die Flußgeschwindigkeit I wird in der Literatur jedoch die Permeationskonstante P verwendet, die nach Gleichung (28) unter Bezug auf die Foliendicke d cm erhalten wird:

$$P = I \cdot d = \frac{n \cdot d}{q \cdot t} \quad \left[g/cm \cdot sec\right] \qquad (28)$$

Für die hier durchgeführten vergleichenden Untersuchungen wurde P durch Bezug auf das Molgewicht des Permeenten M nach Gleichung (29) in den Einheiten Mol/cm · s ermittelt:

$$P = \frac{n \cdot d}{M \cdot q \cdot t} \quad \left[Mol/cm \cdot sec\right] \qquad (29)$$

Aus der nichtstationären Anlaufperiode einer Permeationsmessung, dem nichtstationären Anfangskurvenverlauf eines Permeationsdiagramms (Skizze 4, S. 30) kann unter Voraussetzung der Gültigkeit der Fick'schen Gesetze und des Henry'schen Gesetzes ein Diffusionskoeffizient D ermittelt werden. Dafür bestimmt man durch Verlängerung des linearen Kurventeils auf die Abszisse die Induktionszeit τ (Skizze 4, S. 30). Der Diffusionskoeffizient errechnet sich daraus nach Gleichung (30):

$$D = d^2/6\,\tau \quad \left[cm^2/sec\right] \qquad (30)$$

mit d als Foliendicke in cm.

3.24 Fehlerabschätzung

In die Bestimmung des Permeationskoeffizienten P $\left[Mol \cdot cm/cm^2 \cdot sec.\right]$ gehen beim Leitfähigkeitsmeßverfahren

als Meßgrößen eine Foliendickenmessung, eine Flächenbestimmung, eine Zeitmessung und eine elektrische Widerstandsbestimmung ein.

Die Folienfläche ist eine durch den Innenradius des Zellenkopfes (Ziffer 2 in Abb. 3, S. 28) bzw. den Innenradius des Zwischenringes (Ziffer 4 in Abb. 3, S. 28) festgelegte konstante Größe, deren Ausmessungsfehler bedeutungslos ist.

Bei den selten unter 100 Min. liegenden Meßzeiten einer Permeationsmessung liegt ein Fehler in der Zeitmessung von 1 Min. erst bei 1 %.

Erheblich können sich die Fehler in der Bestimmung der Foliendicke auswirken. Mit dem hier verwendeten Folientaster kann die Foliendicke auf rd. 0,005 mm genau bestimmt werden. Eine genaue Bestimmung der Foliendicke scheitert häufig daran, daß in der Regel die meisten Meßfolien eine gewisse Schwankung in der Foliendicke aufweisen.

Die Meßgenauigkeit der Leitfähigkeitsmeßbrücken wird in den gemessenen Bereichen mit 1 - 2 % angegeben.

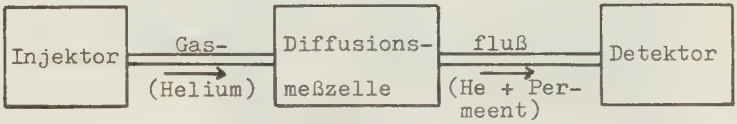
Eine experimentelle Fehlerbestimmung an einer Reihe von Polyäthylenfolien von 40 µm Dicke (Kap. 5.55) ergab einen relativen Fehler von 7,6 %.

Schätzungsweise wird der Fehlerbereich bei derartigen Permeationsbestimmungen bei Folien < 100 µm Dicke bei 5 - 10 % liegen, bei dickeren Folien < 5 %, da hier bereits einheitlicheres Material vorausgesetzt werden kann und die Dickenmeßbarkeit relativ genauer wird.

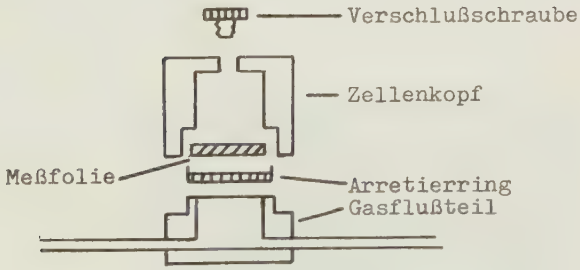
3.3 Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Permeabilitäts- und Diffusions-Koeffizienten mit einer gaschromatographischen Meßzelle

3.31 Meßprinzip

Das Meßprinzip ist dem der Leitfähigkeitsmethode ähnlich. Der Permeent, der die Folie durchdringt, wird von einem Trägergasstrom einer hochempfindlichen Detektorzelle zugeführt, die mit einem Schreibgerät gekoppelt ist (Skizze 5). Die Gaschromatographen können z.B. mit Wärmeleitfähigkeits-, Electron-Capture-, Flammenionisations-Detektoren u.a. ausgerüstet werden, so daß in den meisten Fällen eine den Permeenten angepaßte hohe Anzeigeempfindlichkeit erzielt werden kann.



schematische Skizze



Diffusionsmeßzelle

Skizze 5

Grundsätzlich lassen sich analytische wie präparative Gaschromatographen für Permeationsbestimmungen verwenden, sofern nur der Säulenraum eine Unterbringung der Permeationsmeßzellen zuläßt. Gut geeignet sind Geräte mit auswechselbaren Detektoren, die an die Eigenschaften der Permeenten angepaßt werden können. Für die hier durchgeführten Messungen stand ein Aerograph 1520 B der Firma Wilkens-Instr.Res.Inc. mit einem Wärmeleitfähigkeits(WL)-Detektor zur Verfügung (Abb. 4).

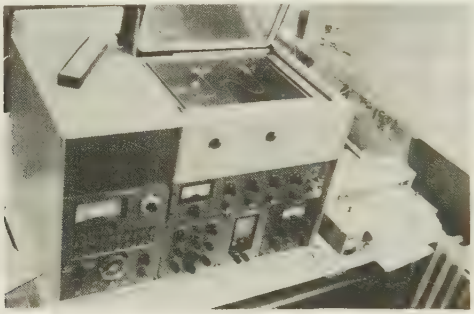


Abb. 4

Bei Permeationsbestimmungen mit gaschromatographischen Permeationsmeßzellen (vgl. Abb. 5 und 6) ist darauf zu achten, daß die Meßzellen den Permeenten angepaßt sind.

Abb. 5

Bestehen z.B. die Trägergasleitungen der Zellen aus Kupfer- oder Messingrohr, so können Carbonsäuren mit solchen Zellen nicht untersucht werden, da sie die Kupferrohre angreifen und von ihnen resorbiert werden. In einem solchen Falle bietet sich z.B. die Leitfähigkeitsmethode als zuverlässigere Methode an.

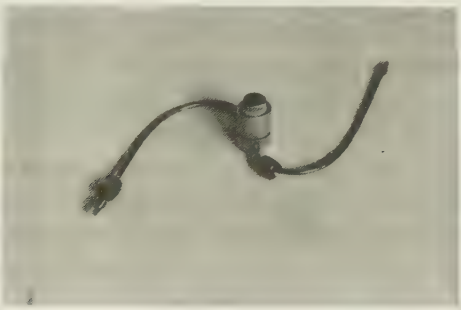


Abb. 6

3.32 Meßanordnung

Abb. 5 (S. 34) zeigt eine Permeationsmeßzelle für gaschromatographische Permeationsbestimmungen. Mit Hilfe eines Arretierringes wird eine zugeschnittene Hochpolymerfolie rutschfest in den Zellenkopf eingelegt, dessen Einlegeflächen zur sicheren Dichtung mit Silicon dünn eingerieben wurden. Der Zellenkopf wird auf den Zellenboden fest aufgeschraubt. Danach wird der WL-Detektor mit Heliumträgergas gespült und eingeschaltet. Zur Eichung werden mit einer Hamilton-Mikroliterspritze nach Einschaltung des Schreibers (Wiedergabe der Gesamtapparatur vgl. Abb. 4, S. 34) auf eine dem Versuch angepaßte Schreibgeschwindigkeit ca. 5 µl des Permeenten in den Injektor eingespritzt. Nachdem die Schreibernadel wieder auf den Nullausschlag zurückgekehrt ist, wird Permeentenflüssigkeit in den Zellenkopf eingefüllt und gleichzeitig auf

dem Schreibstreifen der Startpunkt markiert.

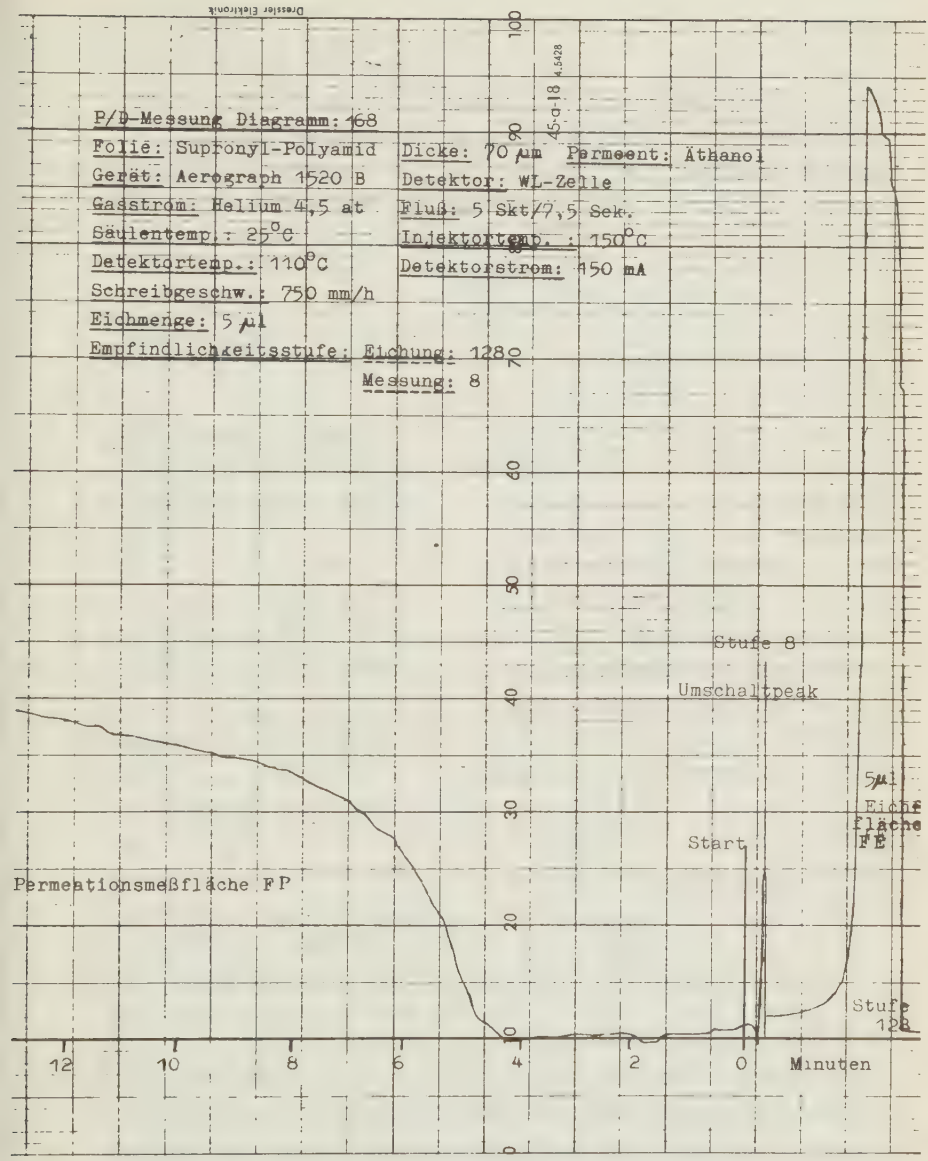
Die Temperaturen von Injektor und Detektor sind den Permeenten angepaßt und liegen zweckmäßigerweise über denen der Siedepunkte der Permeenten. Der Säulenraum mit der Permeationszelle wird auf 20 - 25°C temperiert.

3.33 Auswertung der Messungen

Die Fläche unter der Schreibkurve (Beispiel vgl. S. 37) auf dem Schreibstreifen wird sektionsweise mit einem Planimeter ausgemessen. Die Flächenwerte werden unter Bezug auf die Eichfläche in Mengenwerte umgerechnet. Die Mengen werden in einem Diagramm gegen die Versuchszeiten eingetragen.Man erhält die für Permeationsmessungen typischen Induktionsdiagramme. Die Ermittlung der Induktionszeit und die Errechnung der Diffusions- und Permeationskoeffizienten erfolgt entsprechend Kap. 3.23.

Ein Beispiel für die Auswertung einer gaschromatographischen Permeationsbestimmung sei mit der Bestimmung der Permeation von Äthanol durch eine Polyamid-Supronyl-Folie beschrieben.

Eine 70 µm dicke Supronyl-Folie wird in die Meßzelle eingespannt, der Heliumgasstrom vor Einschaltung des WL-Detektors gemessen, die Schreibgeschwindigkeit des Schreibers (750 mm/h) eingestellt. Ca. 1 Minute wird die Meßanordnung mit He-Gas durchspült, die Geräte- und Laufdaten werden notiert (vgl. Meßkurve S. 37). Zur Eichung werden in den Injektor mit einer µl-Spritze genau 5 µl Äthanol eingespritzt. Das Gerät ist dabei auf Empfindlichkeitsstufe 128 geschaltet. Auf dem Schreibpapier wird eine Fläche E angezeigt. Nach Rückkehr der Schreibnadel auf die Nullinie wird das Gerät auf Stufe 8, eine 16mal stärkere Anzeigeempfindlichkeit umgeschaltet. In die Meßzelle werden 0,5 ml Äthanol auf die Meßfolie gegeben und gleichzeitig auf dem Schreibpapier der Startpunkt markiert. Der Versuch gilt als beendet, wenn die Schreibnadel einen


P/D-Messung Diagramm: 168
Folie: Suprony1-Polyamid
Dicke: 70 µm
Permeant: Äthanol
Gerät: Aerograph 1520 B
Detektor: WL-Zelle
Gasstrom: Helium 4,5 at
Fluß: 5 Skt/7,5 Sek.
Säulentemp.: 25°C
Injektortemp.: 150°C
Detektortemp.: 110°C
Detektorstrom: 150 mA
Schreibgeschw.: 750 mm/h
Eichmenge: 5 µl
Empfindlichkeitsstufe: Eichung: 128
Messung: 8
Stufe 8
Umschaltpeak
5µl Eichfläche FE
Start
Permeationsmeßfläche FP
Stufe 128
12
10
8
6
4
2
0
Minuten
100
90
70
60
50
40
30
20
10
0

konstanten Ausschlag erreicht hat.

Nach Beendigung der Messung wird auf dem Papierstreifen (vgl. S. 37) mit einem Planimeter zunächst die Fläche FE der Eichkurve ausgemessen. Die Permeationsmeßfläche FP ist mit einer 16 mal größeren Empfindlichkeit aufgeschrieben. FE = 19,6 cm^2 entspricht daher einer Fläche FP = f. FE = 16 · 19,6 = 314 cm^2 für 5 µl oder 8,5 · 10^{-8} Mol Äthanol (errechnet aus dem Molvolumen V = 58,6 cm^3/Mol ↷ x = 5 · 10^{-3}/58,6 = 8,5 · 10^{-5}).

1 cm^2 Permeationsfläche FP zeigen demnach $a = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-5}}{314} = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$ Mol Äthanol an.

In einer protokollarischen Tabelle werden die mit einem Planimeter ausgemessenen Flächenzunahmen in Abhängigkeit der Zeit aufgeschrieben und in Mengen (Mol Äthanol) umgerechnet. In einem Induktionsdiagramm werden die Mengenwerte gegen die Zeiten aufgetragen. Die Induktionszeit τ wird zu τ = 6 Min. ermittelt. Es errechnen sich: der Diffusionskoeffizient D

Tabelle (Versuch 168)

Laufzeit Min.	Fläche cm^2	Menge Mol·10^{-7}
6	4,8	13
8	18	48,5
10	33	88
12	50	135
14	68	184

$$D = \frac{d^2}{6\tau} = \frac{70 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 360} = 22{,}7 \cdot 10^{-9} \left[cm^2/sec\right]$$

der Permeationskoeffizient P

$$P = \frac{M \cdot d}{q \cdot t} \left[\frac{Mol \cdot cm}{cm^2 \cdot sec}\right] = \frac{184 \cdot 10^{-7} \cdot 70 \cdot 10^{-4}}{1{,}57 \cdot 480} = 172 \cdot 10^{-12} \left[Mol/cm \cdot sec\right]$$

3.34 Fehlerabschätzung

Bei Permeationsbestimmungen nach der gaschromatographischen Methode gehen neben einer Foliendickenmessung und einer Folienflächenausmessung, für deren Genauigkeit das in Kap. 3.24 (S. 31) Gesagte gilt, eine Zeitmessung, die durch einen Hi-Speed-Recorder (Fa. R. Dressler) mit einer Genauig-

keit von 0,3 % erfolgt, sowie eine gaschromatographische Mengenbestimmung als Meßgrößen ein.

Bei den vorliegenden Messungen wurde ein Aerograph 1520 B (Fa. Varian Aerograph AG.) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Eichmessungen für die Permeationskurven wurde in einer Serie von 10 Eichbestimmungen kontrolliert (Fehlertabelle vgl. Kap. 5.55). Es ergab sich ein relativer Fehler von 0,7 %. Aus einer Serie von 8 Bestimmungen für die Permeation von Benzol durch 80 μ dicke Polyäthylen-Suprathen-Folien wurde ein relativer Fehler für die Permeationskonstante von 4 %, für den Diffusionskoeffizienten von 2,6 % bestimmt. Dieses Beispiel kann als repräsentativ für die Genauigkeitsbestimmung gaschromatographischer Permeationsbestimmungen angesehen werden.

3.4 Zur Bestimmung der Quellbarkeit von Hochpolymerfolien

3.41 Versuchsanordnung

Die in Meßtabelle 5.52 zusammengestellten Versuchsergebnisse wurden auf folgende Weise erhalten: Ausgewogene Folienplättchen von je nach Foliendicke (0,1-1 mm) verschiedener Größe (2-8 cm^2) mit einem Gewicht von 600-800mg wurden in Wägegläschen in das Quellmittel eingelegt und in festgelegten Zeitintervallen bis zum konstanten Endquellgewicht auf einer Halbmikrowaage gewogen. Zur Wägung wurden die Folienplättchen zwischen Filtrierpapier abgetrocknet. Die Quellungen erfolgten in einem auf 20°C temperierten Brutschrank.

Für die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten aus Quellwägungen nach Beziehung 13 (S.13), die in der Meßtabelle 5.514 zusammengestellt sind, werden je nach Erfordernis Wägungen in bis zu einstündigem Abstand durchgeführt, um günstige L/t-Diagramme (vgl.Skizze 2 S.13)zu erhalten. Für die Bestimmung eines Endquellwertes sind ca. je 20-40 Einzelwägungen, die sich bis über mehrere Wochen er-

strecken können, nötig. Für eine Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Quellung können z.T. sehr erheblich viel mehr Einzelwägungen nötig sein, sodaß sich bei einer systematischen Arbeit nach dieser Methode besser eine automatisch registrierende Apparatur[38] eignet. In den hier vorliegenden Fällen dienten die durch Quellbestimmungen errechneten Diffusionswerte jedoch mehr der Ergänzung und Kontrolle.
Dem in dieser Arbeit vorgelegten Material liegen weit über 60 000 Einzelwägungen zugrunde, die indieser Abhandlung natürlich nur im Rahmen des gesetzten Themas ausgewertet werden können. Eine Reihe von speziellen Einzelbefunden muß dabei übergangen werden.

3.42 Auswertung der Wägungen

Aus den Anfangsgewichten der reinen Hochpolymerfolienstücken g_A und den maximalen Endquellgewichten g_E werden unter Berücksichtigung des Molgewichts M des Quellmittels und des Molgewichts BE der Hochpolymerbaueinheit (vgl. S.16 und Kap. 5.52) nach Beziehung (31) die molaren Quellprozente q' berechnet:

$$q' = \frac{(g_E - g_A) \cdot 100 \cdot BE}{g_A \cdot M} \, 10^{-2} \, \frac{\text{Mol Diffundent}}{\text{Mol Polymerbaueinheit}} \qquad (31)$$

Daraus ergeben sich nach Beziehung (20) (vgl.S.16) die molaren Quellfraktionen Q:

$$Q = \frac{q'}{100 + q'}.$$

Maximale Quellbarkeiten können auch nach Beziehung (19) (S.16) aus Permeations- und Diffusionsmeßwerten ermittelt werden. Die dabei erhaltenen Werte für den Löslichkeitskoeffizienten L haben die Dimension Mol/cm^3. Vergleichbare maximale Quellwerte L^* können aus den Wägeversuchen unter Vernachlässigung der Dichten der Hochpolymeren nach Be-

ziehung (32) erhalten werden:

$$L^x = \frac{(g_E - g_A)}{g_A \cdot M} \quad \frac{\text{Mol Diffundent}}{\text{g Hochpolymeres}} \qquad (32)$$

3.43 Fehlerabschätzung

Die Wägungen wurden durchgeführt auf einer Mettler-Analysenwaage H5 und einer Sartorius-Analysenwaage 2400. Die Genauigkeit dieser Waagen wird mit 0,1 mg angegeben. Bei Einwaagen von ca. 1 g liegen daher die Wägefehler bei ca. 1 ‰.
Eine experimentelle Ermittlung des relativen Fehlers von Quellungswägungen an je einem niedrigquellenden System (Polyäthylen V56/ Methanol, Gewichtszunahmen unter 1%) und einem höherquellenden System (Polyäthylen V56/ Tetrachloräthylen, Gewichtszunahmen von ca. 10%) ergab für niedrigquellende Proben relative Fehler $\delta \cong 5\%$, für hochquellende: $\delta \leq 0{,}5\%$ (zur Berechnung der mittleren, mittleren absoluten und relativen Fehler vgl. Kap. 5.55). Es wird daraus ersichtlich, daß die in der Hochpolymerbeschaffenheit liegende mangelnde Reproduzierbarkeit solcher Wägungen mit zunehmender Quellbarkeit abnimmt und ihr gegenüber eine apparative Wägeungenauigkeit vernachlässigt werden. kann.

4. Untersuchungen der Flüssigkeit-Hochpolymer-Interaktion einiger vernetzter Hochpolymerer.

Vor einer Erläuterung der vorliegenden Messungen ist auf den Einfluß der apparativen Meßbedingungen hinzuweisen, der bei der Beurteilung von Permeations- und Löslichkeitsbestimmungen bei Hochpolymeren nicht übersehen werden darf.

Die vorliegenden Permeationsmessungen wurden bei Selbstdiffusion also ohne ein künstliches Druckgefälle zu beiden Seiten der Meßfolie durchgeführt.

Die Meßwerte für die Permeabilität von n-Carbonsäuren wurden mit dem Leitfähigkeitspermeameter erhalten, die übrigen Messungen wurden mit der gaschromatographischen Meßzelle durchgeführt. Einige Permeationsmeßwerte wurden aus Endquellungsbestimmungen nach den Beziehungen (13) und (1) (vgl.Kap.2.1 und Kap.2.2) errechnet (Zusammenstellung dieser Werte in Meßtabelle 5.514).
Anhand der Werte in Tabelle III wird deutlich, welche Abweichungen bei der Verwendung der einzelnen Methoden auftreten können. Dabei stellen die Werte aus den Meßmethoden Λ , W, c, G (Erläuterung vgl.Tabelle III) Selbstdiffusionsmeßwerte dar. Permeationswerte für n-Carbonsäuren konnten mit der gaschromatographischen Meßzelle zum Vergleich mit den Werten der Leitfähigkeitsmethode aus den S.26 erwähnten Gründen nicht bestimmt werden, sodaß hier die über die Diffusionskoeffizienten aus Wägeversuchen erhaltenen Werte und Literaturwerte vergleichend herangezogen werden.
Die Unterschiede zwischen den Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylenen sind strukturbedingt, auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Folientypen wird im Folgenden eingegangen.

4.1 Untersuchungen an substituierten und unsubstituierten Polyalkanen

Eigenschaften und Formulierungen wurden einleitend für die Hochpolymeren bereits genannt (vgl.Kap.1,2 S.6). Zum Verständnis der Durchlässigkeits- und Löslichkeitseigenschaften sind noch folgende Struktureigenschaften von Bedeutung:(vgl.auch Zitate 35, 46, 72, 15, 57 u,a,)

<u>Polyäthylene</u> sind einfache C-C-Kettenpolymere, die sich nach Herstellungsart und Vorbehandlung sehr stark unterscheiden können. Benachbarte C-C-Ketten werden durch Dispersionskräfte (vgl.S.4) zusammengehalten. Auf Grund des einfachen Makromolekülbaus ist die Neigung zur Kristalli-

Tabelle III

Hochpolymeres	Hochdruckpolyäthylen					Niederdruckpolyäthylen			
	Supethen		Lupolen		Lit.	V-56		V-57	Lit.
Permeent	Λ	W	Λ	c	p	Λ	W	Λ	p
Ameisensäure	1,4		0,66			0,13	0,6	0,09	
Essigsäure	29,2		12,3	14-22		6,8	4,8	3,8	
Propionsäure	191	100	92			27,4	22	10,3	
	G		G			G		G	
n-Pentan	79					9,5			
n-Hexan	133					14	18		
n-Heptan	230			210-363	290	34	79		39
Benzol	600			210-360					
CCl_4		34			167		25		23
Essigester				11-18	20				2,1

Vergleich der Permeationskoeffizienten von Polyäthylenen aus verschiedenen Bestimmungsmethoden.

Λ = Bestimmung durch die Leitfähigkeitsmethode

W = errechnet aus P=D • L durch Ermittlung von D nach Beziehung (13) (S.13) aus Endquellbestimmungen mit L =Mol Diffundent/gHochpolymer

c = durch cup-Methoden ermittelte Werte aus Zitat 11

p = durch eine Dampfdruckmethode ermittelte Werte aus Zitat 97

G = Bestimmung durch die gaschromatographische Methode

sation groß. Die Dichte von Niederdruckpolyäthylenen (Polyäthylen V 56 und V57) ist größer als die von Hochdruckpolyäthylenen (Lupolen, Suprathen), u.a.weil Hochdruckpolyäthylen keine einheitliche, lineare Struktur aufweist und die Strukturhomogenität durch Seitengruppen gestört ist. Biaxiale Verstreckung (Folie Polyäthylen V 57) erhöht den Strukturordnungsgrad. Es wird eine weitere Ausrichtung und Verfestigung der Folie erreicht.

Polytetrafluoräthylen (Teflon)ist geometrisch ähnlich gebaut wie Polyäthylen. Auf Grund der höheren Polarisierbarkeit der Fluoratome (gegenüber den H-Atomen des Polyäthylens) sind die Dispersionskräfte erheblich größer, die Kettenabstände kleiner. Die Dichte erreicht weit größere Werte: ρ=2,1-2,2.

Polyisobutylen (Oppanol) Durch Methylsubstituenten wird die C-C-Kettenzusammenlagerung gelockert. Polyisobutylen stellt daher ein kautschukelastisches Material dar mit großer Kettenbeweglichkeit, die im hohen Quellvermögen zum Ausdruck kommt.

Polystyrol (Vestyron N) Die C-C-Kettenabstände sind durch die großen Phenylsubstituenten weiter vergrößert. Das Löslichkeitsverhalten ist stark abhängig vom Vernetzungsgrad.

Polyvinylcarbazol (Luvican M 170) unterscheidet sich von Polystyrol dadurch, daß es statt der Phenyl- die noch größeren Carbazolsubstituenten trägt. Folien von Polyvinylcarbazol sind hart, glasartig und leicht brüchig.

Polyvinylchlorid (Suprotherm) Im Vergleich zum Polyäthylen werden die C-C-Kettenabstände durch die größeren Cl-Substituenten vergrößert, festigend wirken jedoch neben den Dispersionskräften die starken C-Cl-Dipole, die auch das Durchlässigkeitsverhalten von Polyvinylchlorid bestimmen.

4.11 Das Durchlässigkeitsverhalten

Polyäthylene Wie aus Tabelle III und den Meßtabellen 5.511 bis 5.514 zu ersehen ist, zeigen die Hochdruckpolyäthylene (Suprathen,Lupolen) eine für n-Carbonsäuren ca, dreifach, für n-Alkane bis ca. zehnfach größere Durchlässigkeit als die Niederdruckpolyäthylene (V 56, V 57), eine Folge der geringeren Dichte der ersteren (ρ = 0,89- 0,92) gegenüber den letzteren (ρ = 0,95). Die bei biaxialer Reckung zu erwartende Strukturverfestigung von Polyäthylenen (Folie V 57 ist biaxial gerecktes Niederdruckpolyäthylen) hat eine ca. 2-3-fach geringere Durchlässigkeit für n-Carbonsäuren zur Folge (vgl.besonders Meßtabelle 5.513).

Auch Herstellungsbedingungen von Hochpolymerfolien, die eine Strukturänderung ausüben können, haben einen entsprechenden Einfluß auf das Durchlässigkeitsverhalten. Das zeigen besonders Polyäthylenfolien, wenn ihre Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Foliendicke untersucht wird. In Beziehung (16)

$$P = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot q} d$$

geht eine direkte Proportionalität der Permeabilität P zur Foliendicke d ein. Wie die Messungen an n-Carbonsäuren und n-Alkanen in den Diagrammen 1-6 (Meßwerte aus den Tabellen 5.511 und 5.513) zeigen, ist diese Bedingung nur eingeschränkt erfüllt.

Eine besonders starke P/d-Abhängigkeit zeigen dünne Hochdruckpolyäthylenfolien für Essig-, Propionsäure und n-Alkane (Diagramme 1 und 5). Folien von 30 μm Dicke zeigen einen Permeationssprung, der wegen der kleinen Diffusionskoeffizienten dieser Folien (Diagramm 9) nicht auf Porendiffusion zurückzuführen sein kann (s.u.) sondern durch herstellungstechnische Strukturunterschiede des Materials verursacht wird.

Biaxiale Verstreckung bei Niederdruckpolyäthylen (Folie V-57, Diagramm 4) ist umso wirksamer, je dünner die Folie ist.Dementsprechend geringer ist die Durchlässigkeit für n-Carbonsäuren. Das Material ist so dicht, daß hier der beim Hochdruckpolyäthylen bemerkte Permeationssprung ausbleibt.
Das Durchlässigkeitsverhalten in Abhängigkeit der Foliendicke ist bei Niederdruckpolyäthylen V 56 (Diagramme 2 und 6) einheitlicher als bei den Hochdruckpolyäthylenen (Suprathen, Lupolen) (Diagramme 1 und 5). Das beruht auf der größeren Quellbarkeit der Hochdruckpolyäthylene: Die abweichenden Durchlässigkeitseffekte wirken sich umso stärker aus, je mehr der Hochpolymerverband vom Diffundenten auseinandergetrieben werden kann.

So zeigen Propionsäure aus der Reihe der n-Carbonsäuren (Diagramme 2 und 1), n-Pentan aus der Reihe der n-Alkane (Diagramme 5 und 6) entsprechend ihrer maximalen Quellbarkeit für Polyäthylen (Diagramme 12 und 15) die extremsten Abweichungen.

Die steigende Durchlässigkeit in der Reihe der n-Carbonsäuren von der Ameisensäure zur Propionsäure (Diagramme 1, 2, 22 und 24) und in der n-Alkanreihe umgekehrt vom n-Decan zum n-Pentan (Diagramme 5, 6 und 20) entsprechen der in Beziehung (1) geforderten Proportionalität $P \approx Q$. Die Permeabilitäten für Polyäthylene steigen für n-Carbonsäuren mit den Quellbarkeiten von der Ameisen- bis zur Propionsäure (Diagramm 15) und fallen für die n-Alkane mit den Quellbarkeiten von n-Pentan zum n-Decan (Diagramm 12).

Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigt die biaxial gereckte Folie V 57 (Diagramm 4). Hier ist der Strukturverband durch Reckung so verfestigt, daß die Polymerketten durch Propionsäure nicht mehr ausreichend voneinander gelöst werden, um einen Durchlass zu ermöglichen.

Diagramm 39 zeigt eine Abnahme der Permeabilität von Polyäthylen für n-Alkane mit zunehmender Molekülgröße. Umge-

kehrt dagegen steigt, wie aus Diagramm 40 ersichtlich, mit steigender Molekülgröße von $CH_2Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 \longrightarrow CCl_4$ die Durchlässigkeit entsprechend den steigenden Quellbarkeiten (Diagramm 13, vgl.auch Tabelle 5.52).

Ein anderes Bild vom Durchlässigkietsverhalten des Polyäthylens gegenüber n-Alkanen bei Selbstdiffusion erhält man bei Berücksichtigung der Dampfdrucke der Permeenten nach Beziehung (18). Die von n-Pentan $\longrightarrow$ n-Decan stark fallenden Dampfdrucke, die in Beziehung (18) umgekehrt proportional eingehen, ergeben mit den Molvolumina der Permeenten stark steigende Permeabilitäten(Diagramm 60, Tabellen III und 5.512), die dem Quellbarkeits- (Diagramme 12 und 55) und dem Diffusionsverhalten (Diagramme 7 und 8) nicht entsprechen. Nach Diagramm 61 liegt außerdem hier eher eine logarithmische als lineare umgekehrte Proportionalität der Dampfdruckabhängigkeit der Permeabilitäten vor.

Einen näheren Einblick in diese Probleme ergeben die Diagramme 32, 33, 36 und 38, in denen die Permeabilitäten in Abhängigkeit von den Dampfdrucken der Permeenten wiedergegeben sind (zur Verkürzung der Diagramme wurden log p gewählt).

Die Permeabilitäten von n-Carbonsäuren nehmen bei Polyäthylen mit steigenden Dampfdrucken ab (Diagramme 32 und 33). Eine Einbeziehung der Dampfdrucke in die Permeationskoeffizienten führt hier zu keiner Änderung des Gesmtbildes(vgl.auch Tabelle III). Dagegen führt die Einbeziehung der Dampfdrucke in die Alkandurchlässigkeiten im Diagramm 36 mit einem im Vergleich zu den n-Carbonsäuren reziprokem P/p-Verhalten der n-Alkane zu einer Inversion der Meßkurven (Diagramme 60 und 5).

Ein den n-Carbonsäuren entsprechendes Verhalten zeigen die Chloralkane. Nicht die Beweglichkeiten (ausgedrückt durch die Dampfdrucke) bestimmen das Quellvermögen und damit die Durchlässigkeiten, sondern die Wechselwirkungs-

kräfte der Permeenten zu den Hochpolymersegmenten, die in der Reihe der n-Carbonsäuren von der Propion- zur Ameisensäure abnehmen (Diagramme 32 und 33), in der Reihe der Chloralkane von CCl_4 bis zum CH_2Cl_2 (Diagramm 39).

Der Proportionalität P ≃ Q, die oben am Beispiel n-Carbonsäuren/Polyäthylen gezeigt wurde, entspricht das Verhalten der Reihe Cyclohexan - n-Hexan - Benzol (Diagramm 19). Cyclohexan ist ein sperriges Molekül, n-Hexan kann sich leichter zwischen die Polymerketten einlagern, Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind für Polyäthylene bessere Lösungsmittel als die aliphatischen (vgl.Meßtabelle 5.52).

Polytetrafluoräthylen ist ein dichteres Material als Polyäthylen (ρ = 2,1-2,2, vgl.Tabelle 5.54). Das drückt sich auch in seinem Durchlässigkeitsverhalten aus (Tabelle IV, vgl.auch Tabelle 5.513), das noch geringere Werte als das

Tabelle IV

Carbonsäure	Hochdruck-PÄ Suprathen	Niederdruck-PÄ V 56	V 57	Polytetrafluoräthylen
Ameisensäure	0,46	0,11	0,03	0,155
Essigsäure	2,67	0,75	0,42	0,195
Propionsäure	2,82	0,85	0,3	0,038

Permeabilitäten $P \cdot 10^{-12}$ Mol/cm·sec für Folien der Dicke d ≃ 50 µm

von biaxial gerecktem Polyäthylen V 57 aufweist. In ihrem Durchlässigkeitsverhalten ähneln sich diese beiden Folien Polytetrafluoräthylen-Teflon und Polyäthylen-V 57 in einigen Punkten.

Teflon zeigt wie Folie V 57 eine von der Ameisen- zur Essigsäure ansteigende und dann zur Propionsäure stark fallende Durchlässigkeit (Diagramme 2, 3, 25). Dieses Verhalten entspricht dem Quellverhalten von Teflon gegenüber n-Carbonsäuren (Diagramm 51) und weicht von der

steigenden Durchlässigkeit der Polyäthylene in der Reihe Ameisensäure → Propionsäure ab (vgl.Diagramme 12, 15 und 17).

Ein Permeationssprung des Teflon für Ameisensäure (Diagramm 2) mit einer extremen Durchlässigkeit für die sehr dünne Folie 45 µm weist im Zusammenhang mit der ebenfalls hohen Diffusionskonstanten (Diagramm 10) auf eine Porendiffusion hin. Die Poren sind offensichtlich für die kleineren Ameisensäuremoleküle noch passierbar, während Essig- und Propionsäure ihrem Quellbarkeitsvermögen entsprechend (Diagramm 51) diffundieren. Ähnliche Ergebnisse fanden an anderen Verpackungsfolien auch R.Doyle und Mitarb.[108].

Polyisobutylen besitzt für Ameisensäure keine meßbare Durchlässigkeit (Tabelle 5.513). Die Quellbarkeit von Polyisobutylen-Oppanol B200 nimmt für n-Carbonsäuren mit steigender Kettenlänge von der Ameisensäure (Q=0,02) bis zur Capronsäure (Q=0,09) stetig zu (vgl.Tabelle 5.52 und Diagramm 52). Dieser starken Quellbarkeitszunahme entspricht die Durchlässigkeitszunahme in der Reihe Ameisensäure ⟶ Propionsäure, die für Propionsäure den zehnfachen Wert des Essigsäurewertes ergibt. Demgegenüber zeigt Hoch-

Tabelle V

Carbonsäure	PiB Oppanol	Hd-PÄ Suprathen	Nd-PÄ V 56	PTFÄ Teflon
Ameisensäure	0	0,49	0	0,005
Essigsäure	1,12	3,11	0,62	0,175
Propionsäure	12,6	4,60	0,78	0,038

Permeabilitäten $P \cdot 10^{-12}$ Mol/cm.sec für Folien der Dicke d ≃ 150 µm

druckpolyäthylen (Suprathen) nur eine Steigerung des $P_{Essigsäure}$-Wertes P = 3,11 auf $P_{Propionsäure}$ = 4,60 (vgl. Tabelle V). Ein Vergleich der Durchlässigkeiten von Teflon mit denen der Polyäthylene und von Polyisobutylen in Ta-

belle V macht die unterschiedlichen auf der verschiedenen Elastizität der Hochpolymermoleküle beruhenden Materialeigenschaften deutlich.
Die in Diagramm1 sichtbare scheinbare Abhängigkeit der Durchlässigkeit von Polyisobutylen für Essigsäure von der Foliendicke ist eine Folge der hohen Elastizität des Polymeren. Einerseits wurden die Foliendicken mit einem Drucktaster ohne konstante, kontrollierbare Drucke gemessen, amdererseits werden die Meßfolien in das Leitfähigkeitspermeameter durch Anschrauben eingepreßt. Die Variabilität der Durchlässigkeit P von der Foliendicke d beruht hier auf äußeren Meßbedingungen.

4.12 Das Diffusionsverhalten

Polyäthylene Der Diffusionskoeffizient kann als ein Maß für die Packungsdichte des Hochpolymermaterials angesehen werden. Das wird durch die Meßwerte in Tabelle VI bekräftigt:

Tabelle VI

Permeenten	Hd-PÄ Suprathen	Nd-PÄ V 56	Nd-PÄ V 57	PTFÄ Teflon
Ameisensäure	5,84	0,99	0,02	5,7
Essigsäure	3,47	1,33	0,51	0,46
Propionsäure	3	0,7	0,37	0,05
n-Pentan	59	37		
n-Hexan	44	22		
n-Heptan	40	22		
n-Octan	26	26		

Diffusionskoeffizienten $D \cdot 10^{-9}$ cm^2/sec für Folien der Dicke d ≈ 50 µm

Die Diffusibilität der Polyäthylene fällt von den lockeren Hochdruckpolyäthylenen (Suprathen) über Niederdruckpolyäthylen V 56 zum biaxial gereckten dichtstrukturierten V 57 ab. Teflon, das noch dichter ist, zeigt entsprechend kleinere Diffusionswerte (zum abweichenden Wert für Ameisensäure vgl. weiter unten).

Für dünne Hochdruckpolyäthylenfolien (Suprathen, d=30 bis d= 220 µm) kann für n-Carbonsäuren wie für n-Alkane ein Ansteigen der Diffusionswerte mit steigender Molekülgröße festgestellt werden (Diagramme 7 und 9), während für Niederdruckpolyäthylen V 56 und V57 (Diagramme 8, 10 und 11) ein uneinheitliches Bild entsteht. Die Ursache liegt darin, daß dünnere Folien bei der Herstellung durch Verstreckungen einer stärkeren strukturellen Beeinflussung unterworfen sind als dickere und zwar bei weicheren Hochdruckpolyäthylenen mehr als bei den härteren Niederdruckpolyäthylenen. Ein Fall von Porendiffusion findet sich bei der biaxial gereckten V 57 -Folie d = 15 µm (Diagramm 11) für Ameisen-, Essig- und Propionsäure.

Wenn man in den Diffusionskoeffizienten ähnlich wie in den Dampfdrucken ein Maß für die Beweglichkeiten der Diffundentenmoleküle sieht, so ist mit steigenden Dampfdrucken ein Ansteigen der Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Die Diagramme 26, 28 und 29 bestätigen das für die Systeme Polyäthylene/n-Alkane, Hochdruckpolyäthylen/Chloralkane und Hochdruckpolyäthylen/n-Carbonsäuren. Abweichungen für einzelne Niederdruckpolyäthylen-Folien finden sich in Diagramm 30 für Ameisensäure.

Polytetrafluoräthylen (Teflon) In Tabelle VI wurde bereits die durch die größere Dichte des Teflons begründete sehr geringe Diffusibilität gezeigt. Die Diffusionskoeffizienten für n-Carbonsäuren steigen von der Propionsäure zur Essigsäure mit geringem Abfall zur Ameisensäure (Diagramm 30). Dieses Verhalten wird jedoch nur für die Folienstärke d = 115 µm erfüllt. Die Folienstärke d= 45 µm besitzt einen anormal großen Diffusionskoeffizienten für Ameisensäure (vgl.auch Tabelle 5.513), der in Verbindung mit dem ebenfalls hohen Permeationswert auf eine große Porosität dieses sehr dünnen Materials hinweist. Die stärkeren Folien d= 240 µm zeigen nur noch einen sehr kleinen Diffusionskoeffizienten für Ameisensäure.
Es wird an diesem Beispiel deutlich, wie auf Grund von

Permeationsmessungen Einblick erhalten werden kann in die Eigenschaften von hochpolymeren Substanzen.

Polyisobutylen Die Diffusionskoeffizienten der n-Carbonsäuren für Polyisobutylen (Oppanol) steigen mit den Quellbarkeiten und den Permeabilitäten von der Ameisensäure → Propionsäure an (Diagramm 16 und Tabelle VII):

Tabelle VII

Carbonsäure	$D \cdot 10^{-9}$	Q	$P \cdot 10^{-12}$
Ameisensäure	0	0,002	0
Essigsäure	1,35	0,017	1,10
Propionsäure	2,5	0,053	12,0

Diffusions-, Quellbarkeits- und Permeationseigenschaften von Polyisobutylen

Das kautschukelastische Polyisobutylen verhält sich in seinem Diffusionsverhalten also anders als die Polyäthylene oder Polytetrafluoräthylen.
Die Foliendicke hat auf den Diffusionskoeffizienten keinen Einfluß (Diagramm 9).

4.13 Das Löslichkeitsverhalten

Die Meßwerte der Quellbarkeitsbestimmungen ausgedrückt in den molaren Quellfraktionen Q sind in Meßtabelle 5.52 zusammengestellt. In den Diagrammen 62, 63 und 64 sind die wichtigsten Quellwerte für die vermessenen Hochpolymeren Teflon, PVC-Suprotherm und PÄ-Lupolen, sowie in den Diagrammen 65 und 66 für die weiter unten behandelten Hochpolymeren Polyterephthalat-Hostaphan und Polycaprolactam-Ultramid gegen die zugehörigen Kohäsionsenergien, die aus den Oberflächenspannungen der Permeenten errechnet wurden (vgl.Tabelle 5.53) aufgetragen.

Für Teflon liegen die Werte so verstreut, daß eine Berechnung der Hochpolymer-Kohäsionsenergie nach Beziehung (22) wenig sinnvoll ist.

Polyisobutylen ist in einer großen Zahl von organischen Flüssigkeiten löslich(vgl.Meßtabelle 5.52), sodaß die Berechnung seiner Kohäsionsenergie über Beziehung (22) nicht möglich ist.

Für Polyvinylchlorid (Diagramm 63) kann die Kohäsionsenergie für einen Wert zwischen 9,25 und 10,5 ↷ KED $\delta \cong 9{,}8$ angenommen werden in guter Übereinstimmung mit dem Wert von M.Magat[109)](vgl.Tabelle VIII). Für Polyäthylen (Diagramm 64) liegt die Kohäsionsenergie zwischen 7,5 und 9,5 ↷ $\delta \cong 8{,}5$, für Polyterephthalat (Diagramm 65) beträgt $\delta \cong 10{,}5$, für Polycaprolactam (Diagramm 66) $\delta \cong 11$:

Tabelle VIII

Hochpolymeres	δ^{+}	δ
Polyäthylen	7,9	8,5
Polyisobutylen	8,05	-
Polyvinylchlorid	9,7	9,8
Polyamid	~14	11
Terephthalat		10,5

Kohäsionsenergien δ von Hochpolymeren aus maximalen Quellbestimmungen

+ Werte nach M.Magat[109)]

Bei einer Auswertung von Q/δ -Diagrammen (Diagramme 62-66) nach der in Kap. 2.3 erläuterten Methode über die Beziehung 22 (S.18) die für die Bestimmung von Kohäsionsenergien Hochpolymerer besonders von G.Gee und G.S.Whitby[116, 117)] für Elastomere und auch für Polyäthylene von Richards[115)] und Mitarbeitern angewendet wurde, sind möglichst homologe Lösungsmittelkombinationen heranzuziehen, wobei stark assoziierende Flüssigkeiten auszuschließen sind.

Daß eine Auswertung der Quellmessungen für Alkanole an Hochdruckpolyäthylenen (Diagramm 67) einen Wert für $\delta_{\text{Polyäthylen}} \cong 8{,}2$ ergibt, der dem Wert von M.Magat[109)] nahe kommt (vgl.Tabelle VIII) in sich auch in die Glocken-

kurve des Diagrammes 64 ausreichend gut einordnet, während eine Auswertung der Quellungen von Äthern (Diagramm 68) mit einem Wert $\delta_{Polyäthylen} \cong 7{,}4$ recht erheblich davon abweicht, zeigt die Unsicherheit, mit der diese Methode belastet ist.

Eine Auswertung der Quellungen von Halogenkohlenwasserstoffen an Polyvinylchlorid nach Beziehung (22) ergibt eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit dem aus der Glockenkurve (Diagramm 63) interpolierbaren δ-Wert (Diagramm 69).

Da bei den vorliegenden Quelluntersuchungen für Teflon-Polytetrafluoräthylen keine eindeutige Glockenkurve erhalten werden konnte, war eine Auswertung nach Beziehung (22) nicht möglich.

Die Methode der Berechnung von kohäsiven Energiedichten für vernetzte Hochpolymere aus Quellungen enthält, wie aus diesen Beispielen ersichtlich wird, eine Vielzahl von Einschränkungen. Einen eingehenderen Einblick in die Quellbarkeitseigenschaften solcher Hochpolymerer kann besser bei einer Prüfung ihrer Quellbarkeiten an homologen Lösungsmittelreihen, wie sie in den Diagrammen 42 bis 59 zusammengestellt sind, erhalten werden.

Die Fülle der Meßdaten erlaubt hier nur auf einige wesentliche Merkmale einzugehen, die im Zusammenhang mit den oben behandelten Durchlässigkeitseigenschaften stehen oder diese ergänzen.

<u>Polyäthylene</u> Hohe Quellbarkeiten besitzen die Chloralkane sowie aromatische Kohlenwasserstoffe (Diagramme 46, 47 und 64). Die molaren Quellfraktionen für n-Carbonsäuren liegen zehnfach tiefer (Diagramm 51), die von n-Alkanen (Diagramm 55)wenig tiefer als die der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Hydrophile Lösungsmittel wie n-Alkanole (Diagramm 42), Säureanhydride (Diagramm 44) oder Dialkylamine (Diagramme 40 und 49) besitzen extrem niedrige

Quellbarkeiten. Carbonsäurechloride (Diagramm 53) zeigen größere Quellbarkeiten als die entsprechenden Carbonsäuren (Diagramm 51). Der Verlauf innerhalb der homologen Reihe Essigsäure ⟶ Buttersäure und Acetylchlorid ⟶ Butyrylchlorid ist parallel. Der Verlauf der Quellbarkeiten innerhalb der verzweigten wie der unverzweigten Carbonsäuren (Diagramme 45 und 51) ist nicht einheitlich.

Die Quellbarkeit von ω.ω'-Dihalogenalkanen (Diagramm 57) fällt von CH_2Cl_2 ⟶ $Cl-(CH_2)_6-Cl$ stark ab.

Polytetrafluoräthylen (Teflon) Die Quellbarkeiten für Teflon liegen in fast allen gemessenen Fällen analog denen der Polyäthylene, wobei Teflon auf Grund seiner dichteren Struktur stets sehr viel geringere Quellbarkeit zeigt. Ausnahmen bilden Essigsäure und Acetanhydrid (Diagramme 44, 45 und 51) deren Teflonquellbarkeiten über denen der Polyäthylenquellbarkeiten liegen!
Hohe Quellwerte wurden für Furan, Chloralkane, CS_2 und Äther gefunden (Diagramm 62).

Polyisobutylen (Oppanol B200) ist ein im Gegensatz zu den Polyäthylenen und Polytetrafluoräthylen in einer großen Zahl von organischen Lösungsmitteln gut lösliches Elastomeres (vgl.Meßtabelle 5.52). Zu den Lösern gehören die Chloralkane, aromatische Kohlenwasserstoffe, Dialkyläther, Dialkylsulfide, n-Alkane und Halogenbenzole.

Von den Alkanolen, die praktisch keine Quelleigenschaften gegenüber Polyisobutylen haben, besitzen jedoch Hexalin und Octanol eine davon abweichende Quellkraft (Diagramm 43).

Die Quellbarkeit von Polyisobutylen gegenüber n-Carbonsäuren steigt stetig mit steigender C-Zahl der Carbonsäuren (Diagramme 52 und 54).

Polyvinylchlorid (Suprotherm) besitzt wie Polyisobutylen im Gegensatz zu den Polyäthylenen und Polytetrafluoräthylen z.T.hohe Quellbarkeiten. Tetrahydrofuran, Morpholin, Pyridin, Dimethylformamid sind Lösungsmittel (vgl.Dia-

gramm 63, Abkürzungen:THF, M, P und DMF). Gegenüber n-Carbonsäuren und ihren Säurechloriden weicht die Quellkurve (Diagramme 52 und 54) von der des Polyisobutylens ab, PVC besitzt ähnlich Teflon für Essigsäure und Acetylchlorid ein Maximum.

Die Quellbarkeit gegenüber n-Alkanen (Diagramm 55) steigt von $C_5 \rightarrow C_8$ und fällt dann wieder ab.

Dialkylsulfide haben eine höhere Quellbarkeit als Dialkylamine oder Dialkyläther (Diagramm 59).

Die Quellbarkeit der $\omega.\omega'$-Dichloralkane (Diagramm 58) fällt mit der Verlängerung der C-Ketten der Quellmittel.

Polystyrol (Vestyron N) und Polyvinylcarbazol (Luvican M) sind in Chloralkanen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen löslich. Es interessiert besonders die Quellbarkeit von n-Carbonsäuren (Diagramm 52), die für beide Polymere einen homologen Verlauf mit der der Polyäthylene aufweist und eine maximale Quellbarkeit für Propionsäure besitzt.

Analoges gilt für das System Polyvinylcarbazol/Carbonsäurechloride, von denen Propionylchlorid gutes Quellvermögen besitzt. Eine auffällig größere Quellfähigkeit besitzen jedoch die aromatischen Carbonsäuren (Diagramm 54).

4.2 Untersuchungen eines Polyesters und von Polyamiden

Polyester und Polyamide (vgl.Kap. 1.2 und Tabelle 5.54) haben hydrolysierbare Kettenverknüpfungen (Ester- bzw. Peptidbindungen) . Dieses Verhalten ist bei Untersuchungen ihres Durchlässigkeitsverhaltens gegenüber n-Carbonsäuren besonders zu berücksichtigen.

Polyäthylenterephtnalat (Hostaphan) Folien dieses Hochpolymeren besitzen auf Grund ihres Herstellungsverfahrens mit mehreren Reckungen und Hochtemperaturtemperung eine besondere Festigkeit und hohe Struktur orientierung, die

auch ihr Durchlässigkeitsverhalten bestimmt.

Polyamide Supronyl stellt ein Mischpolymaid aus Nylon 66 und Nylon 6 dar, Ultramid ist ein lineares ε-Caprolactampolymeres. Polyamide erhalten auf Grund der starken H-Brücken (-NH•••O=C-) in ihrem Verband eine große Neigung zur Kristallisation, die das Durchlässigkeits- und Quellverhalten entsprechend bestimmt.

4.21 Das Durchlässigkeitsverhalten

Die Durchlässigkeit von Polyäthylenterephthalat für n-Carbonsäurennimmt von der Ameisensäure zur Essigsäure stark ab (Diagramm 24), für Propionsäure besteht praktisch Undurchlässigkeit. Dieses Verhalten entspricht der Quellbarkeit (Diagramm 52), die für n-Carbonsäuren von der Ameisensäure → Propionsäure stark, dann zur Capronsäure weiter langsam abnimmt. Die Proportionalität von P ≈ Q zeigt Diagramm 18. Auch bei der Berücksichtigung des Dampfdruckes für die Permeabilitäten wird dieses Bild bestätigt (Tabelle IX, vgl.auch Diagramm 35):

Tabelle IX

Foliendicke d µm	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
	Durchlässigkeit $P \cdot 10^{-14}$ Mol/cm•sec•Torr		
12,5	1,5	0,09	0
25	2,8	0,18	0

Durchlässigkeit von Terephthalat-Hostaphan-Folien für n-Carbonsäuren

Für Essigsäure besteht keine von Beziehung (16) abweichende Abhängigkeit der Permeabilitäten P von der Foliendicke d (Diagramm 3), während die Durchlässigkeit für Ameisensäure mit der Foliendicke stark ansteigt.

Polyamide werden durch Ameisensäure gelöst. Die Quellbarkeiten gegenüber den n-Carbonsäuren von der Essigsäure bis zur Önanthsäure nehmen mit größer werdendem Carbonsäure-

molekül stark ab. Önanthsäure zeigt praktisch keine Quellfähigkeit mehr (Diagramm 52 und Tabelle 5.52).

Die Durchlässigkeit von Ultramid für n-Carbonsäuren ist dem Quellbarkeitsverhalten proportional (Tabelle X und Diagramm 52). Supronyl wird von den niederen n-Carbonsäuren aufgelöst.

Tabelle X

Hochpolymeres	Ameisensäure	Essigsäure		Propionsäure	
		P	Q	P	Q
Ultramid	löslich	66,5	0,528	50	0,380
Supronyl	löslich	löslich		löslich	

Durchlässigkeiten $P \cdot 10^{12}$ Mol/cm·sec und Quellbarkeiten Q (molare Quellfraktionen) von Polyamiden für Carbonsäuren

Besser kontrollierbar als das Durchlässigkeitsverhalten der n-Carbonsäuren ist das der n-Alkanole, da diese Polyamide nur quellen nicht lösen. Die Quellbarkeit fällt vom Methanol zu den höheren Alkoholen stark ab (Diagramm 43), entsprechend sinkt die Durchlässigkeit von Methanol über Äthanol bis zum Propanol (Diagramm 14), ein Verhalten, das auch die ebenfalls hydrophilen Acetatfolien (Diagramm 21) besitzen.

Die P/log p-Abhängigkeit des Systems Polyamid/Alkanol verläuft parallel der entsprechenden D/log p-Abhängigkeit (Diagramme 27 und 37), wobei der Abfall von Methanol zu Äthanol besonders groß ist. Dafür ist wiederum weniger der Dampfdruckunterschied oder der Unterschied in der Molekülgröße der Permeenten (Diagramm 41) als vielmehr die Größe der Wechselwirkungskräfte, die in der Höhe der Quellbarkeiten (Diagramm 43) zum Ausdruck kommt, verantwortlich.

4.22 Das Diffusionsverhalten

Polyester-Hostaphan und Polyamid-Ultramid zeigen gegenüber n-Carbonsäuren homologes Diffusionsgeschehen: mit steigendem Dampfdruck der Diffundenten steigen die Diffusionskoeffizienten (Diagramm 31 und Tabelle XI). Die Diffusionswerte liegen dabei für Polyterephthalat wesentlich niedriger als für Polyamid, ein Unterschied, der durch die Dichtedifferenzen der beiden Hochpolymeren (Hostaphan: ϱ = 1,4, Polyamid-Ultramid: ϱ = 1,1) erklärlich wird.

Tabelle XI

Hochpolymeres	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
	Diffusionskoeffizient $D \cdot 10^{-9}$ cm^2/sec		
Hostaphan	0,14	0,00006	0
Ultramid	löslich	7,4	4,2

Diffusionsverhalten eines Polyesters und eines Polyamids

Auch für n-Alkanole steigt die Diffusibilität des Polyamids von Propanol zum Methanol mit steigendem Dampfdruck an(Diagramm 27).

Während für die Diffusion der n-Carbonsäuren in Ultramid keine Abhängigkeit von der Foliendicke besteht (Diagramm 9), fallen die Diffusionskonstanten für Ameisensäure in Hostaphan mit der Foliendicke ab (Diagramm 11). In Diagramm 3 wurde andereseits ein Ansteigen der Permeabilitäten mit der Foliendicke festgestellt, ein Verhalten, das auf Porendiffusion hinweist.

4.23 Das Löslichkeitsverhalten

Anknüpfend an die Erläuterungen zu den Diagrammen 65 und 66 zur Berechnung der Kohäsionsenergien für Hostaphan und Polyamid in Kap.4.13 (S.52) ist auf das Lösungsvermögen der Dichloressigsäure für beide Hochpolymertypen hinzuweisen. Ein ähnliches Verhalten zeigt unter den Carbonsäuren nur noch Ameisensäure (Diagramm 52), die als Lö-

sungsmittel für Polyamide und als n-Carbonsäure mit maximalem Quellvermögen für Polyterephthalat auftritt.

Homologes Quellverhalten zeigen Polyamid und Polyterephthalat auch gegenüber Alkanolen (Diagramme 42 und 43) und gegenüber ω,ω'-Dichloralkanen (Diagramm 58), wobei die Quellbarkeit von Polyamid durch Alkanole erheblich größer ist als von Polyterephthalat, durch Dichloralkane dagegen kleiner.

Unterschiedliches Verhalten weisen Polyamid und Polyterephthalat gegenüber aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen auf (Diagramm 48).

4.3 Abhängigkeit der Quellbarkeit von der Foliendicke

Die Tatsache, daß in vielen Fällen die Durchlässigkeit der untersuchten Folien nicht der in Beziehung (16) geforderten direkten Proportionalitätzur Foliendicke folgt, führte zu einer Nachprüfung der Abhängigkeit der Quellbarkeit einiger Folien von der Foliendicke. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.57 und den Diagrammen 70-72 wiedergegeben. Ein eindeutiger Anstieg der Quellbarkeit mit der Foliendicke liegt am System Niederdruckpolyäthylen V 56/ Tetrachloräthylen (Diagramm 70) bis zur Foliendicke d = 200 μm vor. Polyamid zeigt bei Quellung mit Tetrachloräthan einen Abfall der Quellbarkeit mit zunehmender Foliendicke (Diagramm 72). Für die Systeme Teflon/Dichloräthylen (Diagramm 70), Niederdruckpolyäthylen V 56/Essigsäure (Diagramm 71) und V 56/Propionsäure (Diagramm 71) besteht dagegen bei Folien über 50 μm Foliendicke keine wesentliche Abhängigkeit von der Foliendicke.

4.4 Zusammenfassende und abschließende Betrachtungen unter Berücksichtigung des Schrifttums.

Die vorliegenden Betrachtungen zeigen, in welchem Maße Zustand und Konsistenz von hochpolymerem Material durch

Permeationsmessungen bestimmt und aufgezeigt werden können. Die Eigenschaften von makromolekularen Kunststoffen werden in gleichem Maße von der chemischen Konstitution wie von ihrer technischen Verarbeitung bestimmt. Es genügt nicht, ein hochpolymeres Material nur nach chemischen Gesichtspunkten zu beurteilen. Daraus können leicht Fehlschlüsse erfolgen, wie die Beispiele der foliendickenabhängigen Durchlässigkeiten von Hochdruckpolyäthylenen(vgl.S.45) oder das System Polytetrafluoräthylen/Ameisensäure (vgl. S.48) zeigen. Mit den beiden hier entwickelten Permeationsbestimmungsmethoden (Leitfähigkeitsmethode,Kap.3.2 und gaschromatographische Methode,Kap.3.3) sind solche Meßwerte mit einem vergleichbar niedrigen zeitlichen Aufwand zuverlässig zu erhalten.

Eine sachgerechte Deutung der Permeationsmeßwerte wird durch die Vielzahl spezieller Einzeluntersuchungen in der Literatur (vgl.dazu Zitate:2, 15, 46 u.a.) zum Vergleich mit eigenen Untersuchungen sehr erleichtert.

Die Beurteilung des Zustandes von Hochpolymerfolien auf Grund von Durchlässigkeitsversuchen ist am sinnvollsten bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Diffusibilität und Quellbarkeit des Hochpolymeren einerseits sowie von physikalisch chemischen Eigenschaften des Permeenten, wie Dampfdruck, Kohäsionsenergie, Molekülgröße andererseits.
Auf der Suche nach Eigenschaftsgrößen, die auf die Hochpolymerlöslichkeit Einfluß haben, wurden von W.L.H.Moll[119)] auch Oberflächenspannung und dielektrisches Verhalten des Lösungsmittels untersucht. Eine Betrachtungsweise der Löslichkeitsverhältnisse von Hochpolymeren von den Kohäsionsenergien der Systempartner aus beinhaltet eo ipso eine Betrachtung von den Oberflächenspannungen aus. In der vroliegenden Untersuchung wurden die Kohäsionsenergien der Lösungsmittel aus den Oberflächenspannungen ermittelt.

Die Mehrzahl grundsätzlicher Erkenntnisse aus der Er-

forschung der Zustandseigenschaften von Hochpolymeren stammt aus dem Gebiet der nicht oder wenig vernetzten Hochpolymeren und von Elastomeren. Vernetzung, Kristallinität, Weichmacher- oder Füllstoffzusätze sind Einflußgrößen, die auf die Eigenschaften von Hochpolymeren entscheidenden Einfluß ausüben und die Gültigkeit allgemeiner Reglen weitgehend einschränken können. Besonders die Eigenschaften einaggregatiger Hochpolymerer, wie sie überwiegend auch Gegenstand dieser Arbeit sind, ordnen sich nicht gut in die thermodynamischen Zustandsfunktionen ein, sodaß ein Bild dieser Eigenschaften nur auf Grund einer möglichst breiten Serie von Einzeluntersuchungen gewonnen werden kann.

In Ergänzung zu Tabelle III sind in Tabelle XII eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Durchlässigkeit von Polyäthylenen für organische Flüssigkeiten befaßt haben, zum Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Permeenten ausgewertet. Die Umrechnungen in die in dieser Arbeit verwendeten Dimensionen erfolgte mit den in Kap.6.1 zusammengestellten Beziehungen. (Tabelle XII vgl.S.63).

Zur Untersuchung der Durchlässigkeiten von n-Carbonsäuren konnten außer für Essigsäure keine vergleichbaren Messungen in der Literatur gefunden werden. Die n-Carbonsäuren, außer Ameisensäure, werden von Polyäthylenen verhältnismäßig gut durchgelassen und zwar etwa in den gleichen Größenordnungen wie die Halogenkohlenwasserstoffe. Die bemerkenswert geringe Durchlässigkeit von Polyäthylenen für Ameisensäure im Gegensatz zu anderen n-Carbonsäuren zeigt den Einfluß des Kohlenwasserstoffrestes des Lösungsmittelmoleküls auf die Wechselwirkungskräfte zwischen Hochpolymer- und Lösungsmittelmolekül, der auch durch Quellbestimmungen (Diagramm 51) bestätigt wird.

Über die Verfälschung des Bildes der Durchlässigkeiten bei Polyäthylenen für n-Alkane, die bei Einbeziehung der Dampfdrucke in die Permeationskoeffizienten mit steigen-

Tabelle XII

Permeent	Hochdruckpolyäthylen $P.10^{-14}$	Zitate	Niederdruckpolyäthylen $P.10^{-14}$	Zitate
Ameisensäure	0,66-1,4	+	0,13-0,6	+ o
Essigsäure	12,3-29,2 14 - 22	+ 11	4,8 - 6,8	o +
Propionsäure	92- 191	+ o	22-27,4	o +
Buttersäure			87	o
Wasser	5,2-5,4	7,33,88,95	31	o
Methanol	1,5-1,6	11		
Äthanol	2	97	0,2 2	97, o
Propanol	0,9-1,9	11		
n-Pentan	79	+	9,5	+
n-Hexan	133	+	14 18	+ o
n-Heptan	230,290 210-363	+, 97 11	34 79 39	+ o 97
n-Octan	600	+	120	+
n-Deaan	1800	+		
Cyclohexan	210	+	20	o
Benzol	210-360 600	11 +		
Anilin	32-50	11		
CCl_4	167	97	23 , 25	97, o
Äthylacetat	11-18,20	11, 97	2,1	97
Aceton	3,1	97	0,33	97

Durchlässigkeiten $P.10^{-14}$ Mol/cm.sec.Torr für Polyäthylene

+ Werte aus eigenen Messungen mit der Leitfähigkeits- oder gaschromatographischen Methode

o aus Quellwägungen berechnete Werte

der Kettenlänge der Alkane größer werden, ein Bild das dem Quellverhalten (Diagramm 55) nicht entspricht, wurde S.47 berichtet. In der Literatur konnten hier nur für n-Heptan vergleichbare Meßwerte gefunden werden, die mit den eigenen Messungen in guter Übereinstimmung stehen (vgl.Tabelle XII). Bei einer Betrachtung der Permeationskoeffizienten in der Dimension Mol/cm.sec (Diagramm 5) wurde ein Bild der Durchlässigkeiten von Polyäthylenen für n-Alkane erhalten, das dem Quellverhalten entspricht.

Das Permeationsverhalten der Ameisensäure ähnelt dem Durchlässigkeitsverhalten von Gasen; Permeationskoeffizienten von Gasen sind erheblich kleiner als die von organischen Flüssigkeiten. Tabelle XIII gibt einen Ver-

Tabelle XIII

Permeent	$P \cdot 10^{-14}$ Mol/cm.sec.Torr	Zitate
Helium	0,25 - 0,27	94, 97
H_2	0,36 - 0,39	89,94,97
O_2	0,13 - 0,16	89,94,97
N_2	0,05 - 0,09	89,90,91,94
CO_2	0,58 - 0,63	89, 94, 97
H_2O	0,94	92
H_2S	1,93 - 1,97	91, 93
Ameisensäure	0,66 - 1,4	eigene Messungen

Durchlässigkeit P von Hochdruckpolyäthylenen für Gase und Ameisensäure

gleich einiger Werte aus dem verfügbaren Schrifttum. Die Durchlässigkeitswerte für Ameisensäure liegen dabei in der Größenordnung der kondensierbaren Dämpfe wie CO_2, H_2S u.a., die wiederum größere Permeationskoeffizienten haben als die schwerer kondensierbaren Gase N_2, O_2, H_2, He u.a. Es wird hier ersichtlich, daß die Durchlässigkeit

mit dem Kondensationsvermögen des Permeenten steigt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Quellbarkeitsuntersuchungen stellen eine gute, unabhängige Kontrolle für die Permeationsmeßwerte dar, da sowohl die methodische Durchführung der Messungen wie auch die rechnerische Auswertung der Meßergebnisse voneinander völlig unabhängige Wege geht. Die Permeationsbestimmungen werden in fast allen Fällen durch die Quellbestimmungen gut bestätigt. Ein Vergleich der Auswertungen in Meßtabelle 5.514 S.79 gibt ein Bild davon. Sowohl die nach der Leitfähigkeitsmethode wie die nach der gaschromatographischen Methode erhaltenen Durchlässigkeitswerte für n-Carbonsäuren beziehungsweise n-Alkane stehen in guter Übereinstimmung mit den aus Quellbestimmungen errechneten Permeationsgrößen. Eine solche Kontrolle stellt gleichzeitig eine Bestätigung der Güte der verwendeten Permeationsbestimmungsmethoden dar.

Es ergab sich aus der Arbeit heraus, die Quelluntersuchungen auf ein breiteres Spektrum von organischen Flüssigkeiten auszudehnen, um ein allgemeineres Bild von der Festigkeit begrenzt quellbarer Hochpolymerer gegenüber verschiedenen Klassen organischer Flüssigkeiten zu gewinnen, das im wesentlichen in den Diagrammen 42-59 des Diagrammbeiheftes wiedergegeben ist.

Es ergeben sich bei solchen Messungen einzelne Besonderheiten, wie die innerhalb ihrer Gruppen bemerkenswert hohen Quellfähigkeiten von Propionsäure oder seinem Säurechlorid, von Capronsäure oder von Hexalin gegenüber Polyalkanen, besonders Polyäthylenen, von Essigsäure gegenüber Polytetrafluoräthylen u.a., die über die vergleichenden Betrachtungen dieser Arbeit hinausgehen und gesonderter Behandlung bedürfen.

4.5 Verzeichnis der Meßdiagramme im Diagrammbeiheft

Diagramm Beiheft Seite	Nr.	Typ	Foliensorten	Permeenten
I	1	P/d	Suprathen, Lupolen Oppanol	Carbonsäuren
	2		V-56, Teflon	Carbonsäuren
	3		Hostaphan	Carbonsäuren
	4		V 57	Carbonsäuren
II	5	P/d	Suprathen	n-Alkane
	6		V 56	n-Alkane
	7	D/d	Suprathen	n-Alkane
III	8	D/d	V 56	n-Alkane
	9		Suprathen, Lupolen Oppanol, Ultramid	Carbonsäuren
	10		V 56, Teflon	Carbonsäuren
	11		V 57, Hostaphan	Carbonsäuren
IV	12	Q/P	Suprathen	n-Alkane
	13		Suprathen	Chloralkane
	14		Supronyl	n-Alkanole
	15		Suprathen, Lupolen	Carbonsäuren
	16		Oppanol	Carbonsäuren
	17		V 56, Teflon	Carbonsäuren
V	18	Q/P	Hostaphan	Carbonsäuren
	19		Suprathen	C_6-Verbindungen
	20	P/V	Suprathen, V56	n-Alkane
	21		Suprathen, Acetatfolie, Supronyl	Chloralkane, Alkanole
VI	22	P/V	Suprathen, Lupolen	Carbonsäuren
	23		Oppanol	Carbonsäuren
	24		Hostaphan, V 56	Carbonsäuren
	25		V 57, Teflon	Carbonsäuren
	26	D/logp	Suprathen, V 56	n-Alkane
	27		Supronyl, Acetatfolie	Alkanole

Diagramm Beiheft Seite	Nr.	Typ	Foliensorten	Permeenten
VII	28	D/logp	Suprathen	Chloralkane
	29		Suprathen	Carbonsäuren
	30		V 56, V 57, Teflon	Carbonsäuren
	31		Hostaphan	Carbonsäuren
	32	P/logp	Suprathen, Lupolen	Carbonsäuren
	33		V56, V57, Teflon	Carbonsäuren
VIII	34	P/logp	Oppanol	Carbonsäuren
	35		Hostaphan	Carbonsäuren
	36		Suprathen, V 56	n-Alkane
	37		Supronyl, Acetatfolie	Alkanole
	38		Suprathen	Chloralkane
	39	P/Ø	Suprathen, V 56	Alkane
IX	40	P/Ø	Suprathen	Chloralkane
	41		Supronyl, Acetatfolie	Alkanole
	42	Q/V	PÄ, PTFÄ, BVC, PSt und Polyterephthalat	Alkanole
X	43	Q/V	Ultramid, Oppanol	Alkanole
	44		Lupolen, Teflon, V56	Säureanhydride
	45		Lupolen, Teflon, V56	verzweigte Carbonsäuren
	46		Lupolen, Teflon, V56	Alkylbenzole
XI	47	Q/V	Lupolen, Teflon, V56	Halogenbenzole
	48		PVC, PAm, PTPh	Halogenbenzole
	49		Lupolen, Teflon, V56	$X(C_2H_5)_2$, X=NH, O, S, CH_2
	50		Lupolen, Teflon, V56	$X(C_3H_7)_2$, X=NH, O, S, CH_2
XII	51	Q/V	Lupolen, Teflon, V56	Carbonsäuren
	52		PVC, PTPh, PiB, PAm, PSt, PVCarbazol	Carbonsäuren
	53		Lupolen, Teflon, V56	Carbonsäurechloride
	54		PvC, PAm, PTPh, PiB	Säurechloride
XIII	55	Q/V	Lupolen, Teflon, PVC	Alkane
	56		PSt, PVCarbazol	Alkane
	57		Lupolen, Teflon, V56	Dichloralkane
	58		PVC, PAm, PTPh, PiB	Dichloralkane

Diagramm Beiheft Seite	Nr.	Typ	Foliensorten	Permeenten
XIV	59	Q/V	PVC-Suprotherm	$X[(CH_2)_nH]_2$, X=NH,O,S,CH_2 n= 2-5
	60	P_p/V	Suprathen	n-Alkane
	61	P_{logp}/V	Suprathen, V 56	n-Alkane
XV	62	Q/δ	Teflon	gesamt
XVI	63	Q/δ	Polyvinylchlorid	gesamt
	64	Q/δ	Lupolen	gesamt
XVII	65	Q/δ	Polyterephthalat	gesamt
	66		Ultramid	gesamt
XVIII	67	$\sqrt{\varphi'}/\delta$	Lupolen	Alkanole
	68		Lupolen	Äther
	69		Polyvinylchlorid	Halogen-KW-Stoffe
XIX	70	q'/d	V 56, Teflon	Halogenäthylene
	71		V 56	Carbonsäuren
	72		Ultramid	Tetrachloräthan

5. Erläuterungen zu den experimentellen Messungen.

5.1 Zur Herstellung von Hochpolymerfolien

Die besonders für Quelluntersuchungen herangezogenen Proben von Polyvinylcarbazol (Luvican M 170,BASF) und Polystyrol (Vestyron N,Hüls) lagen als Granulate vor, Polyisobutylen (Oppanol B 200, BASF) als Block. Da für diese Polymere Chloroform ein gutes Lösungsmittel darstellt, wurden sie einheitlich aus ihrer Lösung in Chloroform zu Folien gegossen.
Folien aus Oppanol wurden auf eine glatte, plane Glasplatte aufgegossen, von der sie nach 24 Stunden Trocknungsdauer bei Raumtemperatur abgezogen werden konnten. Sie wurden zum Austrocknen drei Wochen in einen Abzug gehängt und dann vermessen.
Folien aus Polystyrol und Polyvinylcarbazol sind hart und brüchig und können daher nicht von Glas abgezogen werden. Sie wurden auf Quecksilber gegossen, nach 24 Stunden Trockenzeit konnten sie vom Quecksilber abgehoben werden und wurden dann weitere drei Wochen zum Abdampfen des Lösungsmittels in einen Abzug gehängt.
Für Quellwägungen wurden Folien von 1-2 mm Dicke, für Permeationsmessungen solche von 50-500 μm hergestellt.

5.2 Zur Herstellung einiger organischer Testflüssigkeiten

Die in dieser Arbeit untersuchten Testflüssigkeiten sind in Meßtabelle 5.53 zusammengestellt. Überwiegend sind es Handelsprodukte, die durch Destillation oder Säulenbehandlung nach den bekannten Methoden gereinigt wurden. In den meiseten Fällen wurden nach den folgend beschriebenen Methoden die Dichten und die dielektrischen Eigenschaften nachgemessen, bei einem Teil auch die Oberflächenspannungen, die zur Ermittlung der Kohäsionsenergien dienten. Einige Substanzen konnten nicht durch den Handel bezogen werden. Ihre Darstellung ist nachstehend beschrieben:

Gewinnung von 1.5-Dichlorpentan[84]: Zu 100g CCl_4 und 40g PCl_5 wurden unter Rühren 20g Pentamethylendiol langsam eingetropft. Nach mehrstündigem Rühren wurde nach erfolgter Umsetzung die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Die Tetraschicht wurde abgetrennt, mit Sodalösung gewaschen, über sicc.$CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert destilliert.
Die Fraktion $Kp._{21}$ 76-78° wurde zu Quellbarkeitsversuchen verwendet.

Gewinnung von 1.6-Dichlorhexan[3]: Nach der Vorschrift von Coleman und Bywater wurde 1.6-Dichlorhexan aus Hexandiol-(1.6) durch 14-stündiges Kochen in konz.HCl und anschließende fraktionierte Destillation gewonnen.
Die Fraktion $Kp._{20}$ 95-98° wurde zu Quellbarkeitsversuchen verwendet.

Gewinnung von Di-n-amylsulfid[85]: 100g n-Pentylbromid werden langsam in eine Lösung von 200g $Na_2S.9H_2O$ in 95%ig Äthanol eingetropft, die Reaktionsmischung wird 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Versetzen der Reaktionsmischung mit Kochsalzlösung kann ein Öl abgetrennt werden, das über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert wird.
Die Fraktion $Kp._{760}$ 227-228° wurde zu Quellbarkeitsversuchen verwendet.

5.3 Vermessung organischer Testflüssigkeiten

5.31 Bestimmung der Dichten

Die Dichten ρ der Testflüssigkeiten wurden mit einem 10 ml -Pyknometer nach DIN 12 796 bei 20° ermittelt[1].
Die Berechnung erfolgte nach Beziehung (33):

$$\rho_{20} = \frac{G - G_o}{V_{20}} \qquad (33)$$

mit G= Gewicht des mit der Testflüssigkeit gefüllten Pyknometers, G_o= Gewicht des leeren Pyknometers, V_{20}= Volumen des Pyknometers.

5.32 Bestimmung der Oberflächensoannungen

Die Oberflächenspannungen σ der Testflüssigkeiten wurden nach der Tropfengewichtsmethode mit einem Traube-Stalagmometer bei 20° ermittelt[2]. Als Standardflüssigkeit wurde destilliertes Wasser verwendet. Die gesuchten Oberflächenspannungen σ_x^{20} wurden nach Beziehung (34) berechnet:

$$\sigma_x^{20} = \frac{\sigma_{H_2O}^{20} \cdot N_{H_2O} \cdot \rho_x^{20}}{\rho_{H_2O}^{20} \cdot N_x} = 4065 \frac{\rho_x^{20}}{N_x} \left[\frac{dyn}{cm}\right] \quad (34)$$

mit N = Tropfenzahl, ρ = Dichten

5.4 Eichung des Leitfähigkeitspermeameters

5.41 Vorbereitung und Platinierung der Meßzellen

Die Elektroden der Leitfähigkeitsmeßzellen bestehen aus quadratischen Platinplättchen mit 3-5 mm Kantenlänge, die zur Vermeidung von störenden Polarisationserscheinungen platiniert werden müssen. Zuvor werden die Meßzellen gereinigt. Dazu werden sie mit verdünntem Königswasser behandelt, mit destilliertem Wasser gespült, mit einer warmen Lösung von Bichromat-Schwefelsäure entfettet und schließlich mit destilliertem Wasser gut ausgespült.

Zur Platinierung werden die Meßzellen mit einer Lösung von 1g Hexachloroplatinat $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ und 0,01g Bleiacetat in 30 ml Wasser gefüllt. Die Platinierung erfolgt bei 4 V und 30 mA während ca. 7 Minuten für jede Elektrode. Nach Ausspülen der platinierten Zellen mit destilliertem Wasser werden sie mit 5%iger H_2SO_4 gefüllt und zur Reinigung nacheinander in jeder Richtungeinige Minuten bei 4 V und 30 mA einer Elektrolyse unterworfen. Nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser sind die Meßzellen betriebsbereit.

Nach längerem Gebrauch oder nach Beschädigung des Platin-

überzuges müssen die Meßzellen zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse gereinigt und neuplatiniert werden.

5.42 Bestimmung der Gefäßkonstanten G der Meßzellen

Die Zellenkonstanten der Leitfähigkeitsmeßzellen werden durch Widerstandsmessungen an Lösungen genau bekannter Leitfähigkeit bei genau konstanten Temperaturen ermittelt. Vorschriften dafür finden sich in der Regel in den Gebrauchsanweisungen für Leitfähigkeitsmeßgeräte.
Zur Eichung der Meßzellen der hier benutzten Leitfähigkeitspermeameter wurden der Einfachheit halber vom Hersteller (Fa.Philips bzw. Fa.WTW) geeichte Eichelektroden herangezogen.

Die Widerstandswerte von KCl-Lösungen verschiedener spezifischer Leitfähigkeiten $\varkappa$ im Bereich 10^{-3}-10^{-6} Siemens/cm wurden mit der Eichzelle mit bekannter Gefäßkonstante G_o und mit den zu eichenden Meßzellen gemessen. Ist der Mit der Eichzelle gemessene Widerstand R_o [Ω] , so ist nach Beziehungen (35):

$$G_o = \varkappa \, R \left[cm^{-1}\right] \qquad (35\ a)$$

$$\varkappa = G_o / R \left[\Omega^{-1} cm^{-1}\right] \qquad (35\ b)$$

Aus dem so errechneten spezifischen Widerstand $\varkappa$ und dem mit der zu eichenden Meßzelle gemessenen Widerstand R_x kann die zugehörige Gefäßkonstante G_x nach Beziehung (36) bestimmt werden:

$$G_x = R_x \cdot \varkappa \left[cm^{-1}\right] \qquad (36)$$

In Meßtabelle 5.42/1 S.73 ist eine Eichung des für einen großen Teil der Durchlässigkeitsmessungen dieser Arbeit verwendeten Permeameters 122 wiedergegeben.

Meßtabelle 5.42/1

Meßgerät: Permeameter 122, Zellen 1-5. Eichmeßzelle G_o=0,594 cm^{-1}
Meßbrücke: Leitfähigkeitsmesser Fa.WTW

$R_o 10^3$ Ω	$\varkappa D^{-6}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	R_1	G_1	R_2	G_2	R_3	G_3	R_4	G_4	R_5	G_5
0,119	49,9	0,48	2,4	0,46	2,28	0,55	2,72	0,51	2,53	0,44	2,19
0,12	51,2	0,48	2,46	0,41	2,10	0,48	2,47	0,45	2,30	0,40	2,06
1,39	428	0,58	2,48	0,49	2,11	0,59	2,53	0,54	2,32	0,49	2,11
1,38	431	0,58	2,48	0,49	2,11	0,59	2,54	0,54	2,33	0,49	2,10
45,8	1298	1,90	2,46	1,62	2,10	1,94	2,52	1,78	2,31	1,62	2,10
45,8	1298	1,90	2,46	1,61	2,09	1,93	2,51	1,76	2,29	1,61	2,09
G_o=0,594		G_1=2,46		G_2=2,13		G_3=2,55		G_4=2,34		G_5=2,11	

Eichung der Meßzellen 1-5 des Leitfähigkeitspermeameters 122

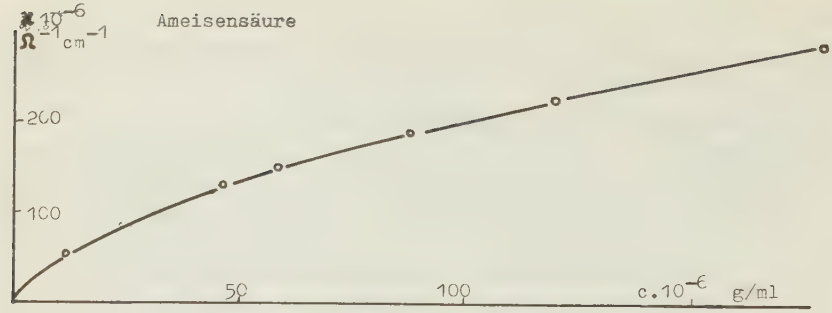
Aus den Leitfähigkeitszunahmen während einer Permeationsbestimmung sind die Mengen des permiierten und in die Meßlösung eingedrungenen Permeenten, d.h.die Konzentrationen der wässrigen Meßlösungen zu bestimmen. Das erfolgt am praktischsten mit Hilfe eines Diagramms, in dem gegen die spezifischen Leitfähigkeiten die zugehörigen Konzentrationen eingetragen sind. Für die vorliegende Arbeit wurden

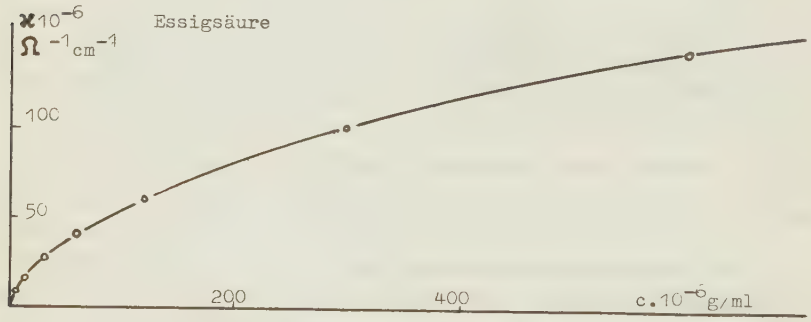
Meßtabellen 5.42/2-4

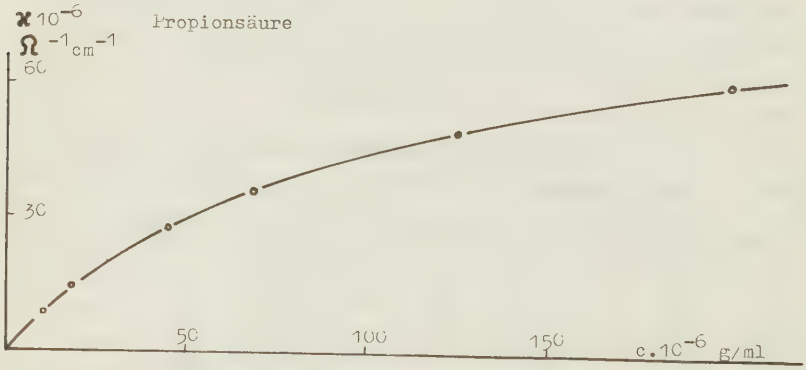
$\varkappa 10^{-6}$	$c \cdot 10^{-6}$	Lit.	$\varkappa 10^{-6}$	$c \cdot 10^{-6}$	Lit	$\varkappa 10^{-6}$	$c \cdot 10^{-6}$	Lit
Ameisensäure			Essigsäure			Propionsäure		
52	12		10,7	6	49 S.	10,3	9	49 S.
131	48		16	12	1075	15,5	18	1076
150	60	49	28,5	30	1081	28,1	45	50 S.
188	88	S.	41,0	60	50 S	36,6	70	138
226	120	1075	60,4	120	136	43,5	100	
280	178		100	300		49,0	125	
292	191		140	600		60,1	200	

Meßwerte für die Fertigung der Umrechnungsdiagramme S.74

solche Diagramme u.a.für wässrige Lösungen von Ameisensäure,Essigsäure und Propionsäure benötigt und angefer-







Umrechnungsdiagramme zur Bestimmung der Konzentration wässriger Lösungen von Monocarbonsäuren aus den spezifischen Leitfähigkeiten

tigt. Die erforderlichen Meßwerte wurden aus der Literatur durch eigene Messungen und durch Interpolation aus Äquivalentleitfähigkeitswerten erhalten. In den Tabellen 5.42/2-4 S.73 und den zugehörigen Umrechnungsdiagrammen S.74 sind Beispiele dafür gegeben.

5.51 Permeations- und Diffusionsmessungen

Tabelle 5.511 $P.10^{-12}$ [Mol/cm.sek] $D.10^{-9}$ [cm^2/sek]

Material	Foliendicke µm	Permeent CH_2Cl_2 P	CH_2Cl_2 D	$CHCl_3$ P	$CHCl_3$ D	CCl_4 P	CCl_4 D
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen(Kalle)	80	185	115	494	104	980	59
Polytetrafluoräthylen-Teflon	48			15	1,6		
		Methanol		Äthanol		Propanol	
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen(Kalle)	80	23	16				
Polyamid-Supronyl	70	1500	80	172	22,7	125	15
Ultramid BA	40	397	26				
Celluloseacetat Acetatfolie	80	1200	74	113	15	14,6	14,6
		Cyclohexan		Benzol		Wasser	
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen(Kalle)	60					70	5
	80	148	43	454	109		

Hochdruckpolyäthylen-Suprathen-(Kalle)		n-Pentan P	n-Pentan D	n-Hexan P	n-Hexan D	n-Heptan P	n-Heptan D	n-Octan P	n-Octan D	n-Decan P	n-Decan D
	30	[illegible]	63	170	70	90	[illegible]	70	31	53	15
	40	220	59	140	44	80	40	57	26	30	17
	60	280	69	200	71	130	59	120	49	58	40
	110	330	96	120	96	80	91	60	56	40+	52+
	155	280	103	133	95	93	83	60	58	36	51
	215	280	143	110	103	98	107	81	67	23	47
Niederdruckpolyäthylen V-56 (Kalle)	30	54	26	19	15	14	13	9,2	9,4		
	50	19	37	15	22	12	22	12	26		
	105	44	26	17	24	12	20				
	200	16	30	7,7	45	1,4	23				
Polyvinylchlorid-Suprotherm	84	2,2	3								

+Foliendicke d= 90 µm

Die Meßwerte dieser Tabelle wurden mit der gaschromatographischen Methode gemessen

5.512 Meßtabelle

P 10^{-14} [Mol/cm·sec·Torr]

Material	Foliendicke µm	Permeent				
		CH_2Cl2		$CHCl_3$		CCl_4
		P		P		P
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen(Kalle)	80	53		310		1070
Polytetrafluoräthylen(Teflon)	48			9,4		
		Methanol		Äthanol		Propanol
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen (Kalle)	80	24				
Polyamid-Supronyl	70	1560		390		600
Ultramid	40	415				
Celluloseacetat Acetatfolie	80	1250		250		70
		Cyclohexan		Benzol		Wasser
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen (Kalle)	60 80	210		600		400
		Pentan	Hexan	Heptan	Octan	Decan
Hochdruckpolyäthylen-Suprathen (Kalle)	30 40 80 110 155 215	85 52 62 79 67 62	140 117 166 133 110 92	257 230 370 230 265 280	700 570 1200 600 600 810	2400 1370 2660 1830 1650 1050
Niederdruckpolyäthylen V 56 (Kalle)	30 50 105 200	8 5 10 4	16 12 14 6	40 34 34 4	92 120	

Meßtabelle 5.513

P 10^{-12} [Mol/cm sec] D 10^{-9} [cm^2/sec]

Material	Foliendicke µm	Diffundent: Ameisensäure P	Ameisensäure D	Essigsäure P	Essigsäure D	Propionsäure P	Propionsäure D
Hochdruckpolyäthylen Suprathen	30	1,24	1,78	4,96	1,80	4,90	1,67
	50	0,46	5,89	2,67	3,47	2,82	3
	100	0,47	13,5	3,21	7,65	5,57	4,65
	150	0,49	14,2	3,11	11,3	4,6	8,8
	220	0,33	16,7	2,72	12,25	2,68	9,65
Lupolen	250	0,25	0,69	2,9	14,5	2,95	10,8
	750	0,22		1,35	7,85	2,67	6,3
	810	0,11		1,49	6,37	2,17	6,1
Niederdruckpolyäthylen V 56	30	0,11	0,63	0,73	0,83	0,85	0,38
	50	0,11	0,99	0,75	1,33	0,83	0,7
	100	0,05	1,4	0,75	1,98		1,87
	200	0		0,62	2,22	0,78	1
	300	0		0,4	1,39	0,65	0,83
	400	0		0,46	1,17	0,73	0,51
	530	0		0,38	1,62	0,85	1
V 57	15	0,04	0,13	0,18	0,21	0,12	0,13
	20	0,03	0,02	0,19	0,22	0,11	0,13
	35	0,01		0,22	0,35	0,19	0,27
	45	0,03	0,02	0,42	0,51	0,3	0,37
Polytetrafluoräthylen Teflon	45	0,16	5,7	0,19	0,47	0,04	0,05
	115	0,01	0,73	0,18	0,62	0,04	0,17
	240	0,02	0,03	0,12	0,48	0,02	0,08
	470	-	-	0,15	1,4	0,01	0,11
Polyamide Ultramid	70	-	-	-	5,45	-	3,9
	230	-	-	66,5	7,4	50	4,15
	260	-	-			29,4	4,5
	610	-	-	167	5	28,3	2,34
Supronyl	100	-	177	-	27,9	-	8,75
Polyisobutylen Oppanol B200	100	0	-	1,10	1,35	12,0	2,5
	150	0	-	1,12	2,08	12,6	2,05
	200	0	-	1,85	1,85		
	300	0	-	0,81	2,16		
	400	0	-	1,38	2,16	3,24	2,46
Polyterephthalat Hostaphan	6,5	0,32	0,39	0,01	$5 \cdot 10^{-1}$	0	0
	12,5	0,49	0,14	0,01	$6 \cdot 10^{-1}$	0	0
	20	0,93	0,07	0,02	$6 \cdot 10^{-1}$	0	0
	25	0,93	0,07	0,02	$8 \cdot 10^{-1}$	0	0
	33	-	-	0,01	$11 \cdot 10^{-1}$	0	0
Polystyrol Vestyron N	60/70	0,04	0,5	0,26	29,8		
	250	0,03	0,26	0,26	1,25		

Meßtabelle 5.514

Hochpolymeres	Niederdruckpolyäthylen		Hochdruckpolyäthylen	
Quellmittel	$P.10^{-12}$	$D.10^{-9}$	$P.10^{-12}$	$D.10^{-9}$
Ameisensäure	0,21 0,1+	2,1 1,4+		
Essigsäure	0,53 0,6+	3,3 2+		
Propionsäure	0,64 0,8+	3,2 1	3,1 2-3+	12,1 6-10+
Buttersäure	0,65	10,3	1,1	5,2
Valeriansäure			0,95	5,16
Dichloressigs.	0,34	4,4	0,18	1,8
Benzoylchlorid	1,6	4,4	8	16,8
n-Hexan	22,1 20+	37,6 25-45+	110+	100+
cyclo-Hexan	14,2	16,3	45,5 148+	21,2 43+
n-Heptan	27,6 12+	14,4 20+	100+	100+
CH_2Cl_2	41,4	39,2	185+	115+
$CHCl_3$	17	16,4	494+	104+
CCl_4	22,5	24,2	54,5 980+	21,8 59+
Dichloräthylen	24,1	23,2		
Tetrachloräthan	17,4	34		
Tetrachlor-äthylen	38,2	39,3		
Toluol	32	40		
Äthylbenzol	17,1	28		
Fluorbenzol	26	23		
Chlorbenzol	125	161	30	20
Nitrobenzol	0,28	1,88	2,35	14,7
Pyridin	2,37	7,8		
Piperidin	4,7	7,0		
Morpholin	0,27	1,53	1,5	6,6
Dioxan	0,91	6,5	2,9	7,0
Diäthyläther	24,7	42		
Diallyläther	2,14	8,3	12,8	41,5
Äthanol	0,93	33,8		

Permeationskoeffizienten $P.10^{-12}$ Mol/cm.sec und Diffusionskoeffizienten $D.10^{-9}$ cm^2/sec ermittelt aus Quellwägungen über Beziehungen (13) und (1). +Vergleichswerte aus Permeationsmessungen (Meßtabellen 5.511 und 5.513)

5.52 Quellungsbestimmungen

Die Berechnung der Quellmesswerte erfolgt gemäß Formel

$$q' = \frac{(g_E - g_A) \cdot 100 \cdot BE}{g_A \cdot MG_D} \, 10^{-2} \left[\frac{\text{Mol Permeent}}{\text{Polymerbaueinheit}}\right]$$

g_E = Endquellgewicht der Folie in g
g_A = Anfangsgewicht der Folie in g
BE = Mol-Gew. bzw. Verrechnungseinheit der Hochpolymerbaueinheit (Strukturelement)
MG_D = Mol-Gew. des Permeenten

Als Molgewichte für die Strukturelemente BE gelten:

Polyäthylene	$-[CH_2-CH_2]-$	(Lupolen, V-56, V-57, Polythen u.a.)	28
Polytetrafluoräthylene	$-[CF_2-CF_2]-$	(Teflon)	100
Polyvinylchlorid	$-[CH_2-CHCl]-$	(Suprotherm)	63
Polyisobutylen	$-[CH_2-C(CH_3)_2]-$	(Oppanol B 200)	56
Polyvinylformal	$-[CH_2-\underset{O}{CH}-CH_2-\underset{-CH_2-O}{CH}]-$	(Pioloform)	102
Polystyrol	$-[CH_2-CH(C_6H_5)]-$	(Vestyron N)	104
Polyvinylcarbazol	$-[CH_2-CH(-N$ $)]-$	(M 170)	193
Polyäthylenterephthalat	$-[CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O]-$	(Hostaphan)	192
Poly-e-caprolactam	$-[CO-NH-CH_2-CH_2CH_2CH_2-CH_2]-$	(Ultramid)	113

Zur Aufnahme von Quell-Vergleichsdiagrammen werden die molaren Quellprozente q´ umgerechnet in molare Quellfraktionen Q:

$$Q = \frac{q'}{100 + q'} \left[\text{Mol/BE}\right]$$

Meßtabelle 5.52

Tabelle

Quellmittel	Q									
	Ln	V56	Te	Sum	Opp	Piof	VN	M170	Hop	PAM
Ameisensäure	0,0022	0,003	0,0017	0,086	0,002		0,047	0,021	0,222	ℓ
Essigsäure	0,0036	0,0045	0,0070	0,127	0,017		0,064	0,145	0,165	0,528
Propionsäure	0,0073	0,0065	0,0027	0,117	0,053		0,529	0,333	0,044	0,380
n-Buttersäure	0,0061	0,0018	0,0010	0,030	0,078		0,400	0,253	0,008	0,332
n-Valeriansre.	0,0051	0,0019	0,0010	0,009	0,090	0,64	0,111	0,155	0	0,295
Capronsäure	0,0089	0,0068	0,0021	0,002	0,094		0,359	0,029	0	0,265
Önanthsäure	0,0070	0,003	0	0	0,456	1	0		0	0
Wasser	0	0,012	0	0,056	0,0053	0,086	0	0	0,027	0,356
Methanol	0	0,0022	0,0028	0,065	0,0026	–	0,094	0,122	0,065	0,373
Äthanol	0,0015	0,0008	0,0015	0,004	0,0032	0	0,025	0	0,035	0,238
Propanol	0,0006	0,0004	0	0,0002	0,0029	0	0,009	0	0	0,201
Butanol	0,0015	0,0007	0	0,0040	0,0052	0	0,005	0	0	0,149
Pentanol	0,0010	0,0007	0,0010	0	0,007	0	0	0	0	0
Hexanol	0,0067	0,0005	0,0005	0,0057	0,104	0	0,0007	0	0	0,039
Octanol	0,0052	0,0004	0,0022	0,0029	0,104	0	0,0012	0	0	0,008
Decanol	0,0018	0,0012	0	0,0007	0,035	0	0	0	0	0,008
Äther	0,027	0,016	0,010	0,105	0,490	0		0,036	0,055	0
n-Propyläther	0,061	0,013	0,004	0,014		0		0,035	0,009	0,003
n-Butyläther	0,016	0,009	0,002	0,001		0		0,155	0	0

Maßtabelle 5.52

Tabelle

Quellmittel	Q									
	Ln	V56	Te	Sum	Opp	Piof	VN	M170	Hop	PAM
n-Amyläther	0,012	0,008	0,0008	0,004				0,015	0,008	
Äthylsulfid	0,023	0,020	0,0009	0,163				0,306	0,008	0,065
Propylsulfid	0,018	0,012	0,0015	0,147				0,322	0,016	0,004
Amylsulfid	0,011	0,008	0	0,002				0,025	0,036	0,002
Diäthylamin	0,031	0,017	0,005	0,119		0,066		0,153	0,369	0
Dipropylamin	0,019	0,012	0	0,003	1	0	1		0	0
Dibutylamin	0,015	0,009	0,0007	0		0	1	0,066	0	–
Dihexylamin	0,010	0,005	0	0	1	0		0	0	0
Azetanhydrid	0,0006	0,0006	0,0010	0,144	0,0075		0,190	0,090	0,044	0,005
Propionanhy.	0,0014	0,0011	0,0008	0,349	0,0073	0,752		0,300	0	0
Butyranhydrid	0,0017	0,0007	0,0009	0,342	0,081	0,540		0,262	0	0
Azetylchlorid	0,012	0,010	0,008	0,185	0,120			0,412	0,184	0,42
Propionylchl.	0,016	0,012	0,006	0,240	0,250			0,441	0,150	0,325
Butyrylchlor.	0,011	0,005	0,002	0,15	0,296			0,220	0,105	
Diallyläther	0,0066	0,007	0,004	0,099	0,056	0,616		0,091	0,082	0,140
Diallylsulfid	0,013	0,007	0,0004	0,107	0,480	0,103		0,412	0	0,056
Diallylamin	0,013	0,010	0,0018	0,098	0,253	0,225		0,268	0,018	–
n-Pentan	0,036	0,019	0,010	0		0	0,091	0	0	0
n-Hexan	0,031	0,017	0,0072	0,002		0	0,032	0	0,026	0,003

Tabelle

Meßtabelle 5,52

Quellmittel	Q									
	Ln	V56	Te	Sum	Opp	Piof	VN	M170	Hop	PAM
n-Heptan	0,026	0,015	0,0065	0,006			0,013		0,017	0,004
n-Octan	0,024	0,007	0,0014	0,011			0,005	0,007	0	0
n-Decan	0,016	0,009	0,0022	0				0,005	0	0
Äthylenchlorid	0,017	0,021	0,004	0,626	0,212				0,184	0,113
Methylenchlorid	0,049	0,030	0,009	0,716					0,258	0,147
Chloroform	0,057	0,029	0,010	0,333					0,255	0,200
Tetra	0,066	0,029	0,007	0,008				0	0	0,008
Tetrachloräthan	0,022	0,014	0,001	0,506				0,908	0,309	0,149
1,1-Dichloräthan	0,032	0,020	0,009	0,315				0,808	0,155	0,015
CS_2	0,117	0,052	0,008	0,144		0			0,066	0,025
Bromoform	0,022	0,015	0,004	0,391	0,267	1	1	0,940	0,206	0,0016
Dichloräthylen	0,054	0,028	0,012	0,351	1	1	1	1	0,212	0,115
Tetrachloräthylen	0,063	0,027	0,008	0,112	1	1	1	1	0	0,0016
1,4-Dichlorbutan	0,01	0,006	0	0,558	0,169	0,658	1	1	0,021	
1,5-Dichlorpentan	0,009	0,007	0,002	0,207	0,152	0,118	1	1	0,004	0
1,6-Dichlorhexan	0,008	0,006	0,0008	0,294	0,156	0,710	1		0,009	0,003
DDO	0,0024	0,0019	0,0004	0,274	0,027	1	1	0,418	0,032	0,005
DDS	0,0020	0,0011	0	0,428	0,028	1	1	0,739		0
Glykol	0,014	0,006	0		0,0009	0	0,002	0	0	0,199

Meßtabelle 5.52

Tabelle

Quellmittel	Q									
	Ln	V56	Te	Sum	Opp	Piof	VN	M170	Hop	PAM
Butandiol-1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pentandiol-1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Diglykol	0,007	0	0,001	0	0		0,003	0	0	0
Diäthanolamin	0,003	0,004	0,001	0	0,0021	0	0	0	0	0
Cyclohexan	0,0011	0,0006	0,0015	0	0,0027	0	0,003	0	0	0,004
Benzol	0,043	0,024	0,006	0,0245	1	0,375	1	1	0	0
Cyclohexanol	0,001	0,0007	0,0015	0	0,0028	0	0,003	0	0	0,004
Benzylalkohol	0,001	0,0005	0	0,005	0,001	1	-	0,007	0,018	0,041
Toluol	0,042	0,022	0,0040	0,209	1	0,155	1	1	0,093	0
Äthylbenzol	0,034	0,017	0,0011	0,149	1	0,243	1	0,500	0,030	0
Styrol	0,039	0,016	0,0018	0,281	1	-	1	-	0	0
Cyclopentan	0,050	0,032	0,0034	0	1	0	1	0	0	0
Cyclopentadien	0,089	-	0,0026	-	-	1	-	-	-	0,011
Pyrrolidin	0,011	0,008	0,0004	0,370	0,094	0,666	1	0,291		0,184
Pyrrol	0,003	0,003	0	0,313	0,007	1	1	0,895	0,310	0,458
Tetrahydrofuran	0,012	0,025	0,002	1	1	1	1	1	0,176	0
Furan	0,033	0,022	0,017	0,237	0,370	1	1	0,622	0,234	0,198
Thiophen	0,045	0,031	0,005	-	0,538	-	1	1	0,188	0,017
Piperidin	0,035	0,019	0,0008	0,655	1	1	1	0,055	0	

Meßtabelle 5.52

Tabelle

Quellmittel	Q									
	Ln	V56	Te	Sum	Opp	Piof	VN	M170	Hop	PAM
Pyridin	0,010	0,009	0,001		0,070				0,177	
Morpholin	0,006	0,005	0	1	0,021	1	1	0,032	0	
Dioxan	0,012	0,004	0,001	0,482	0,103	1	1	1	0,170	0
Fluorbenzol	0,032	0,035	0,007	0,134	1	1	1	0,670	0,075	0
Chlorbenzol	0,042	0,022	0,003	0,362	1	1	1	1	0,050	0
Brombenzol	0,036	0,019	0,001	0,456	1	1	1	1	0,035	0
Jodbenzol	0,025	0,015	0	0,309	0,273	0,578	1	1	0,009	0,002
Nitrobenzol	0,005	0,004	0,0009	0,740	0,025	1	1	1	0,129	0
Anilin	0,002	0,003	0,0008	0,269	0,004	0,884	1	1	0,115	0,206
Benzoylchlorid	0,013	0,010	0,0008	0,556	0,048	1	1	0,792		0,098
Phthalylchlorid	0,001	0,001	0,0008	0,348	0,025	1	1	0,806	1	0,055
Glykolallyläther	0,016	0,0008	0,0006	0,131	0,003	0,500	0,008		0	0,005
Diglykolallyläther	0,014	0,0009	0	0	0,006	0,315	0,087		0	0
Formamid	0,001	0,0009	0	0	0,005	1	0,004	0,008	0,015	0,219
Dimethylformamid	0,001	0,0008	0,0007	1	0,003		1	1	0,155	0
Chloracetylchlorid	0,008	0,007	0,003	0,574	0,062	1	1	0,70	0,245	0,750
Dichloressigsäure	0,003	0,002	0,0016	0,039	0,016	1	1	0,089	1	1
Isobuttersäure	0,009	0,001	0,0008	0,006	0,174	0,576	0,412	0	0	0,245
Diäthylessigs.	0,003	0,001	0,0012	0,007	0,194	0,199	0,150	0	0	0,082

5.53 Physikalische Eigenschaften der organischen Testflüssigkeiten

Die Kohäsionsdichten wurden aus den Oberflächenspannungen nach berechnet $\delta = 4{,}1 \left(\frac{\sigma}{V^{1/3}}\right)^{0{,}43} \left[\frac{cal}{ccm}\right]^{\frac{1}{2}}$

Substanz	MG	Kp. °C 760	ρ_{20} $\frac{g}{ccm}$	V_{20} $\frac{ccm}{Mol}$	σ_{20} $\frac{dyn}{cm}$	δ $\frac{cal}{ccm}^{\frac{1}{2}}$
C_5H_{12} n-Pentan	72,14	36,2	0,6337	115,2	16,00	6,85
C_6H_{14} n-Hexan	86,17	69	0,6594	130,7	18,42	7,14
C_7H_{16} n-Heptan	100,2	98,4	0,684	146,5	20,35	7,34
C_8H_{18} n-Octan	114,22	125,8	0,7028	162,6	21,75	7,36
$C_{10}H_{22}$ n-Decan	142	174,1	0,7301	194,9	23,91	7,63
H_2O Wasser	18,0	100	0,998	18,03	72,5	17,15
CH_4O Methanol	32,04	64,7	0,7914	40,5	22,6	8,86
C_2H_6O Äthanol	46,07	78,3	0,7895	58,6	22,27	8,74
C_3H_8O Propanol	60,09	97,2	0,8033	74,8	23,8	8,64
$C_4H_{10}O$ Butanol	74,12	117	0,8098	92,6	24,8	8,52
$C_5H_{12}O$ n-Pentanol	88,12	138	0,8144	108,2	25,6	8,46
$C_6H_{14}O$ n-Hexanol	102,17	155,8	0,8204	124,5	26,4	8,36
$C_8H_{18}O$ n-Octanol	130,22	194	0,8256	157,8	27,0	8,20
$C_{10}H_{22}O$ n-Decanol	158,27	231	0,8292	191,0	27,32	8,01
$C_6H_{12}O$ Cyclohexanol	100,16	161,5	0,948	105,5	34,5	9,65
CH_2O_2 Ameisensäure	46	100,8	1,221	37,7	37,6	11,6
$C_2H_4O_2$ Essigsäure	60	118	1,0491	57,2	27,6	9,56
$C_3H_6O_2$ Propionsäure	74,08	140,7	0,9934	74,3	26,7	9,05

Substanz	MG	Kp.$_{760}$	ρ_{20} $\frac{g}{ccm}$	V_{20} $\frac{ccm}{Mol}$	σ_{20} $\frac{dyn}{cm}$	δ $\frac{cal}{ccm}^{\frac{1}{2}}$
$C_4H_8O_2$ n-Buttersäure	88,1	162,5	0,9577	92,0	26,8	8,80
$C_5H_{10}O_2$ n-Valeriansäure	102,13	187	0,9459	108,8	27,36	8,65
$C_6H_{12}O_2$ n-Capronsäure	116,15	205,2	0,9278	125	28,12	8,45
CH_2Cl_2 Methylenchlorid	84,9	39,7	1,326	64,0	26,52	9,50
$CHCl_3$ Chloroform	119,4	61,2	1,499	79,8	27,28	9,06
CCl_4 Tetrachlor-C	153,8	76,75	1,594	97,0	26,77	8,72
$C_2H_4Cl_2$ Äthylenchlorid	99,0	83,7	1,2384	77,0	32,23	9,78
$C_2H_2Cl_2$ Dichloräthylen	96,9	50,14	1,2835	77,5	28	9,2
$C_2H_2Cl_4$ Azetylenchlorid	167,86	146,2	1,5954	104,6	36,04	9,84
C_2Cl_4 Tetrachloräthylen	165,8	120,8	1,6239	102	31,74	9,4
$CHBr_3$ Bromoform	253	149,6	2,8899	89,1	41,91	10,75
$C_2H_4Cl_2$ 1.1-Dichloräthan	99,0	57,5	1,1776	84,1	24,75	8,63
$C_5H_{10}Cl_2$ 1.5-Dichlorpentan	140,14	182	1,0940*	128	35,0*	9,45
C_6H_5F Fluorbenzol	96,1	85	1,0244	93,7	93,7	8,82
C_6H_5Cl Chlorbenzol	112,56	131,9	1,106	101,8	33,6	9,60
C_6H_5Br Brombenzol	157,02	155,6	1,5219	103,4	36,5	10,08
C_6H_5J Jodbenzol	204,02	188,5	1,8228	112,6	39,5	10,3
C_6H_6 Benzol	78,11	80,12	0,8786	88,86	28,88	9,15
C_7H_8 Toluol	92,13	110,8	0,8716	106,28	28,13	8,81
C_8H_{10} Äthylbenzol	106,16	136,15	0,8669	122,5	31,3	8,60

Substanz	MG	Kp.$_{760}$ °C	$\rho_{20°}$ $\frac{g}{ccm}$	V_{20} $\frac{ccm}{Mol}$	σ_{20} $\frac{dyn}{cm}$	δ $\frac{cal}{ccm}^{\frac{1}{2}}$
C_8H_8 Styrol	104,14	146	0,9074	114,94	30,5	9,0
C_6H_7N Anilin	93,12	184,25	1,022	91,1	42,9	10,6
$C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol	123,11	206	1,2037	102,2	43,9	10,7
C_7H_8O Benzylalkohol	108,13	205,2	1,0427	103,7	39,8	10,25
C_7H_5ClO Benzoylchlorid	140,57	197	1,2105	116,2	28,9 *	8,81
$C_8H_4Cl_2O_2$ Phthalylchlorid	203,03	276,7	1,409	144,2	44,23	10,2
C_5H_6 Cyclopentadien	66,1	41	0,8047	82,2	$31,5_{40°}$	9,2
C_4H_4O Furan	68	32	0,9388	72,5	27,6 *	9,22
C_4H_5N Pyrrol	67,09	130	0,9691	69,4	37,4 *	10,6
C_4H_4S Thiophen	84	82	1,0674	79,01	33,1	9,81
C_5H_5N Pyridin	79,1	115,6	0,9827	80,7	37,25	10,3
$C_6H_{10}Cl_2$ 1.6-Dichlorhexan	155	95-98	1,0677 +	145,2	36,3	9,45
C_5H_{10} Cyclopentan	70,13	49,5	0,7510	94,09	22,6	8,2
C_6H_{12} Cyclohexan	84,16	81,4	0,7783	108,09	25,0	8,1
C_4H_8O Tetrahydrofuran	72	65,8	0,8892	81,05	28,6 *	9,24
C_4H_9N Pyrrolidin	71,12	88	0,852	83,5	29,6 *	9,34
$C_5H_{11}N$ Piperidin	85,14	106	0,8603	98,9	30,20	9,18
C_4H_9NO Morpholin	87,12	128	1,0007	87,1	38,2 *	10,03
$C_4H_8O_2$ Dioxan	88,1	101,5	1,0338	87,0	33,74	9,79
$C_4H_8Cl_2$ 1.4-Dichlorbutan	127	155	1,1598 +	109,5	36,7 *	9,86

Substanz	MG	Kp.$_{760}$ °C	$\varrho_{20°}$ $\frac{g}{ccm}$	V_{20} $\frac{ccm}{Mol}$	σ_{20} $\frac{dyn}{cm}$	δ $\frac{cal}{ccm}^{\frac{1}{2}}$
Diglykolallyläther	147	218	0,998+	147	32,5*	8,95
Diäthanolamin	105	278	1,0966	95,8	48,4*	26,4
Butandiol	90	229,14	1,069	84,3	45,27*	15,6
$C_4H_6O_3$ Acetanhydrid	102,09	139,4	1,082	94,4	32,56	9,55
$C_6H_{10}O_3$ Propionsäure-AH	130,26	167	1,0169	130,2	30,30	8,85
$C_8H_{14}O_3$ Buttersäure-AH	158	199	0,978	161,5	28,93	8,44
C_2H_3ClO Acetylchlorid	78,5	50,9	1,1075	71,0	25,0*	8,9
C_3H_5ClO Propionylchlorid	92,5	79,7	1,0616	87,1	26,2*	8,8
C_4H_7ClO Butyrylchlorid	106	101	1,0277	103,2	27,3*	8,76
$C_2H_2Cl_2O$ Chloracetylchlorid	112,95	106	1,495	75,5	37,9*	10,55
CH_3NO Formamid	45,04	193	1,139	39,6	58,2*	13,9
C_3H_7NO Dimetylformamid	73	155	0,968	75,4	38,7*	10,64
$C_2H_2Cl_2O_2$ Dichloressigsäure	128,95	194	1,573	82,0	38,6	10,5
$C_4H_8O_2$ Isobuttersäure	88,1	154,4	0,9483	91,0	25,13	8,59
$C_6H_{12}O_2$ Diäthylessigsäure	116,15	194	0,9196	126,7		
$C_7H_{14}O_2$ Önanthsäure	130,18	223	0,9200	142	28,6	8,52
CS_2 Schwefelkohlenstoff	76	47	1,2630	60,2	31,38	11,1
$C_5H_{12}O_2$ Pentandiol-1,5	104	239/40	0,9938	105,1	41,6*	10,4

Substanz	MG	Kp.$_{760}$ °C	ρ_{20} $\frac{g}{ccm}$	V_{20} $\frac{ccm}{Mol}$	σ_{20} $\frac{dyn}{cm}$	δ $\frac{cal}{ccm}^{\frac{1}{2}}$
$C_4H_{11}N$ Diäthylamin	73,13	55,5	0,7074	102,9	20,19	7,66
$C_6H_{15}N$ Dipropylamin	101	108	0,7400	136,8	22,58	7,70
$C_8H_{19}N$ Dibutylamin	129	160	0,7601	170,0	24,4 *	7,76
$C_{12}H_{27}N$ Dihexylamin	185		0,7448*	248	22,8	7,15
$C_6H_{13}N$ Diallylamin	99	111	0,7876*	78,0	24,7 *	8,71
$C_4H_{10}O$ Äther	74,12	34,6	0,7138	103,9	17,06	7,14
$C_6H_{14}O$ n-Propyläther	102,7	90,6	0,7487	137,5	20,53	7,41
$C_8H_{18}O$ n-Butyläther	130,22	140,9	0,7689	171	22,9	7,54
$C_{10}H_{22}O$ n-Amyläther	158	186,75	0,7833	202	24,76	7,61
$C_6H_{10}O$ Allyläther	98,14	94,3	0,805	124	23,3 *	7,95
$C_4H_{10}S$ Diäthylsulfid	90,18	92,1	0,8381	107,7	25,28	8,25
$C_6H_{14}S$ Dipropylsulfid	118,1	142,5	0,8358	141,2	26,72	8,18
$C_8H_{18}S$ Dibutylsulfid	146	185	0,8386	174,1	27,4	8,10
$C_6H_{10}S$ Diallylsulfid	114,2	138,6	0,8877	129	27,7 *	8,53
DDO	142	178	1,2135	116,3	37,71	9,88
DDS	158	216,8	1,2732	124	41,8	10,21
$C_{10}H_{22}S$ Diamylsulfid	174	230,1	0,8439	206	27,60	7,94
$C_2H_6O_2$ Glykol	62,07	197,4	1,1131	55,8	47,7	12,1
$C_4H_{10}O_3$ Diglykol	106	245	1,1184	89,5	45,21	11,6
Glykolallyläther			0,958*			

5.54 Eigenschaften der vermessenen Hochpolymeren

Lupolen H	Hochdruckpolyäthylen der Fa.BASF, partiell kristallin, MG 50 - 55000, EP 110-115° ρ = 0,89-0,92, DK(10MHz) 2,3, tgδ 2-3 10^{-4}
Suprathen	Hochdruckpolyäthylen der Fa.Kalle ρ= 0,92, DK(10MHz) 2,3, tgδ 5 10^{-4}
Oppanol B 200	Polyisobutylen der Fa.BASF, MG 200 000, ρ=0,93 EP 350-400°(Zers.), DK 2,3 tgδ 4 10^{-4}
Luvican M 170	Polyvinylcarbazol der Fa.BASF, K-Wert 70 ρ= 1,19 g/cm^3, n_D= 1,66, DK 3,0(10^4Hz), Tgδ 5 10^{-4}(10^4Hz)
Hostaphan	Polyäthylenterephthalat der Fa.Kalle ρ = 1,4, DK(800Hz) 3,2, tgδ 4 10^{-3}
Ultramid	lineares Poly-ε-caprolactam der Fa.BASF ρ= 1,13, DK 3,5-4, tgδ 0,02-0,03
Supronyl	Polyamid der Zusammensetzung 6Teile Nylon 66 + 4 Teile Nylon 6, Fa.Kalle, ρ = 1,10, DK 10,5, tgδ 3 10^{-1}
Polyäthylen V 56, V 57	Niederdruckpolyäthylene der Fa.Kalle EP 129-130°, ρ = 0,95,DK 2,4, tgδ 8 10^{-4} V 57 ist biaxial verstrecktes V 56
Suprotherm	Polyvinylchlorid der Fa.Kalle, weichmacherfrei EP 80-84, ρ= 1,38, DK 3,5, tgδ 4 10^{-2}
Teflon	Polytetrafluoräthylen der Fa.DuPont EP 285-295°, ρ = 2,1-2,2, DK 2,2 tgδ 2 10^{-4}
Vestyron N	Polystyrol der Fa.Chem.Werke Hüls A.G. Wärmestabil bis 100°, ρ = 1,05

5.55 Fehlerberechnungen

Fehlerrechnung zur Permeationsbestimmung mit der Leitfähigkeitsmethode am Beispiel Essigsäure/Polyäthylen V57, d=0,04mm

Nr	P 10^{-12} Mol/cm sec	P	PP
1	21,4	2,0	4
2	19,4	4,0	16
3	21,7	1,7	2,9
4	30,6	7,2	51
5	25,5	2,1	4,4
6	21,6	1,8	3,2
Σ	140,2		81,5
$\bar{P}$ = 23,4			

mittlerer Fehler $m = \sqrt{\frac{81,5}{5}} = 4,0$

mittlerer absoluter Fehler ΔP

$\Delta P = \frac{4,0}{\sqrt{5}} = 1,79$

relativer Fehler $\delta = \frac{1,79}{23,4} = 0,076$

relativer Fehler $\delta = 7,6\ \%$

Fehlerrechnung zur Permeationsbestimmung mit der gaschromatographischen Methode am Beispiel Benzol/Suprathen, d=0,08mm

Relativer Fehler der Eichflächen:

Nr	F cm^2	F 10^{-2}	FF10^{-4}
1	14,56	60	3600
2	15,20	4	16
3	15,48	32	1022
4	15,08	8	64
5	15,36	20	400
6	15,00	16	256
7	14,88	28	782
8	15,00	16	256
9	15,60	44	1936
10	15,40	24	576
Σ	151,56		8908
$\bar{F}$ = 15,16			

mittlerer Fehler $m = \sqrt{\frac{0,8908}{9}} = 0,315$

mittlerer absoluter Fehler ΔF

$\Delta F = \frac{0,315}{\sqrt{10}} = 0,1$

relativer Fehler $\delta = \frac{0,1}{15,16}$

$= 0,66\ 10^{-2}$

relativer Fehler $\delta = 0,7\ \%$

Relativer Fehler der Permeationskoeffizienten:

Nr	P 10^{-12} Mol/cm sec	P	PP
1	452	2	4
2	340	94	8830
3	500	46	2120
4	505	51	2600
5	495	41	1680
6	440	14	196
7	450	4	16
Σ	3182		15446
$\bar{P}$ = 454			

mittlerer Fehler $m = \sqrt{\frac{15446}{6}} = 50,9$

mittlerer absoluter Fehler ΔP

$\Delta P = \frac{50,9}{\sqrt{7}} = 19,2$

relativer Fehler $\delta = \frac{19,2}{454} = 0,043$

relativer Fehler $\delta = 4\ \%$

Relativer Fehler des Diffusionskoeffizienten:

Nr	D 10^{-9} cm^2/sec	D	D D
1	110	1	1
2	93	16	256
3	110	1	1
4	110	1	1
5	110	1	1
6	110	1	1
7	118	9	81
Σ	761		341

mittlerer Fehler $m=\sqrt{\frac{341}{6}}=7,55$

mittlerer absoluter Fehler ΔD

$\Delta D = \frac{7,55}{\sqrt{7}} = 2,85$

relativer Fehler $\delta = \frac{2,85}{109} = 0,026$

$\bar{D}$ = 109 relativer Fehler δ = 2,6 %

Fehlerrechnung zu Quellbestimmungen an Proben unter 1% Gewichtszunahme am Beispiel Methanol/Polyäthylen V-56:

Nr	$q=\frac{\Delta g}{g}$ %	q 10^{-2}	qq 10^{-4}
1	0,2400	2,67	7,13
2	0,2340	2,07	4,29
3	0,1600	5,33	28,41
4	0,2600	4,67	21,81
5	0,1820	3,13	9,79
6	0,2700	5,67	32,15
7	0,2130	0,03	0,001
8	0,1840	2,93	8,59
9	0,1930	2,03	4,12
10	0,1970	1,63	2,66
Σ	2,1330		118,95

mittlerer Fehler $m=\sqrt{\frac{118,9\ 10^{-4}}{9}}$

m= 0,036

mittlerer absoluter Fehler Δq

$\Delta q = \frac{0,036}{\sqrt{10}} = 0,014$

relativer Fehler $\delta = \frac{0,0114}{0,2133} = 0,05$

$\bar{q}$ = 0,2133 relativer Fehler δ = 5%

Fehlerrechnung zu Quellbestimmungen an Proben mit ca.10% Gewichtszunahme am Beispiel Tetrachloräthylen/Polyäthylen V-56

Nr	$q=\frac{\Delta g}{g}$ %	q 10^{-2}	qq 10^{-4}
1	8,51	9,7	84,9
2	8,55	13,7	188,0
3	8,44	2,7	73,0
4	8,40	1,3	1,7
5	8,30	11,3	128,0
6	8,27	14,3	205,0
7	8,15	26,3	680,0
8	8,50	8,7	75,8
9	8,48	6,7	45,0
10	8,53	11,7	136,6
Σ	84,13		1618

mittlerer Fehler $m=\sqrt{\frac{1618\ 10^{-4}}{9}}$

m = 0,134

mittlerer absoluter Fehler Δq

$\Delta q = \frac{0,134}{\sqrt{10}} = 0,042$

relativer Fehler $\delta = \frac{0,042}{8,413} = 0,005$

q = 8,413 relativer Fehler δ = 0,5 %

5.56 Ermittlung der Kohäsionsenergien von Hochpolymeren aus maximalen Quellbarkeiten. Meßwertetabellen

Zuden Berechnungen vgl.Beziehung (22) und die Ausführungen auf S.18.

Meßtabelle 5.561 System Lupolen/Alkanole

Alkanole	$\sqrt{\varphi}$ / V	δ	q_{max}
Methanol	-	8,86	0
Äthanol	0,159	8,74	0,15
Propanol	0,176	8,64	0,065
Butanol	0,126	8,52	0,15
Pentanol	0,133	8,46	0,10
Hexanol	0	8,36	0,67
Octanol	0,04	8,20	0,52
Decanol	0,08	8,01	0,18

Meßtabelle 5.562 System Lupolen/Äther

Diäthyläther	0,09	7,14	2,8
Dipropyläther	0	7,41	6,5
Dibutyläther	0,09	7,54	1,6
Diamyläther	0,091	7,61	1,23
Diallyläther	0,136	7,95	0,66
Tetrahydrofuran	0,145	9,24	1,18

Meßtabelle 5.563 System Suprotherm/Halogen-KWStoffe

1.1Dichloräthan	0,142	8,63	46
CCl_4	0,243	8,72	0,82
Tetracnloräthylen	0,17	9,4	12,6
Chloroform	0,14	9,06	50
Dichloräthylen	0,14	9,2	53
CH_2Cl_2	0	9,5	250
Äthylenchlorid	0,075	9,78	168
Tetrachloräthan	0,121	9,60	103
Chlorbenzol	0,092	9,84	56,6
Bromoform	0,124	10,75	34,2

Meßtabelle 5.57

Abhängigkeit der Quellung von der Schichtdicke der Folie

Foliendicke d µm	Gewichtszunahme g/g %	mol/mol %
System PÄ V-56 / Tetrachloräthylen		
50	11,2	1,9
100	15,1	2,55
200	16,4	2,78
300	16,5	2,8
400	16,0	2,72
600	16,4	2,78
800	16,5	2,8
1000	16,5	2,8
System Teflon / Dichloräthylen		
50	1,56	1,63
120	1,22	1,27
240	1,22	1,27
480	1,54	1,51
750	1,29	1,43
System Polyamid BME / Tetrachloräthan		
80	31,2	21,0
240	24,4	16,4
650	10,7	7,3
System Polyäthylen V-56 / Essigsäure		
50	0,8	0,372
100	0,93	0,434
200	0,73	0,338
300	0,96	0,447
400	0,90	0,42
500	0,90	0,42
System Polyäthylen V-56 / Propionsäure		
50	1,25	0,474
100	1,34	0,506
200	1,69	0,639
300	1,71	0,65
400	1,73	0,655
500	1,70	0,644

6. Appendix

6.1 Zusammenstellung der Umrechnungsgleichungen

Zitat Nr.	Autoren	Original Dimension $P_{Zit.}$	Umrechnung in Mol/cm·sec bei p_{20}	Umrechnung in Mol/cm·sec·torr
	vorliegende Arbeit	Mol/cm·sec	P= -	$P = \frac{1}{p_{20}} P_{Zit.}$
11	H.A.Bent	$\frac{g \cdot 0001 inch}{100 inch^2 Tag}$	$P = \frac{455}{MG} P_{Zit} 10^{-12}$	$P = \frac{45,5}{MG \cdot p} P_{Zit} 10^{-12}$
7	P.W.Morgan	$g/100m^2 \cdot h$	$P = 1,54 \cdot d \cdot P_{Zit} 10^{-12}$	$P = 0,282 \cdot d \cdot P_{Zit} 10^{-12}$
17	G.Schricker DIN	$g/m^2 Tag$	$P = \frac{11,57}{MG} P_{Zit} 10^{-10}$	$P = \frac{11,57}{MG \cdot p} P_{Zit} 10^{-10}$
4 21 88	V.L.Simril, A.Hershberger, P.H.Hanser, McLaren	$\frac{Mol \cdot cm}{cm^2 sec \cdot cmHg}$	$P = P_{Zit.} \cdot p$	$P = P_{Zit} \cdot 10^{-1}$
33 95	Korvezee, E.A.J.Mol H.Heering	$\frac{g}{cm \cdot h \cdot torr}$	$P = 1,54 \cdot p \cdot P_{Zit} 10^{-5}$	$P = 1,54 \cdot P_{Zit} 10^{-5}$
29 30	G.J.Van Amerongen	$\frac{Ncm^3 \cdot cm}{cm^2 sec \cdot at}$	$P = 5,9 \cdot p \cdot P_{Zit} 10^{-8}$	$P = 5,9 \cdot P_{Zit} 10^{-8}$
98	H.Müller	$\frac{Mol \cdot cm}{cm^2 h \cdot torr}$	$P = 2,78 p \cdot P_{Zit} 10^{-4}$	$P = 2,78 P_{Zit} 10^{-4}$
90 91 92 93 96	P.Doty, Aiken W.Heilmann Stannet, Swarc	$\frac{Ncm^3 \cdot mm}{cm^2 sec \cdot cmHg}$	$P = 4,47 \cdot p \cdot P_{Zit} 10^{-7}$	$P = 4,47 \cdot P_{Zit} 10^{-7}$
89 94	Brubaker, Kammermeyer	$\frac{Ncm^3 \cdot cm}{cm^2 sec \cdot cmHg}$	$P = 4,47 \cdot p \cdot P_{Zit} 10^{-6}$	$P = 4,47 \cdot P_{Zit} 10^{-6}$
97	R.V.Jones P.J.Boeke	$\frac{g \cdot inch}{100 inch^2 Tag}$	$P = \frac{4,55}{MG} P_{Zit} 10^{-8}$	$P = \frac{4,55}{MG \cdot p} P_{Zit} 10^{-8}$

MG=Molgewicht des Permeenten, p=Dampfdruck des Permeenten bei der Messtemperatur in torr, d= Foliendicke in cm

6.2 Abkürzungs- und Formelverzeichnis

(In Klammern gesetzte Ziffern weisen auf die Beziehungen hin, in denen die Betreffenden Abkürzungen verwendet wurden).

$\mathfrak{A}$	Äquivalentgewicht [g] (25) S.30
B^*	zweiter Virialkoeffizient (8) S.10
$B\mathfrak{E}$	Molgewicht der Hochpolymerbaueinheit, vgl.S.80
c	Gewichtskonzentration (8) S.10
D	Diffusionskoeffizient
d	Foliendicke (9) S.16
E	innere molare Verdampfungswärme vgl.S.20
F	Permeationsmeßfläche vgl.S.38
G	Gefäßkonstante der Leitfähigkeitsmeßzellen vgl.S.72
ΔH	Verdünnungswärme (4) S.10
I	Flußgeschwindigkeit in $g/cm^2 \cdot sec$ (27) S.31
L	Löslichkeitskoeffizient (1) S.7,(12) S.17,(32)S.39
L_i	Verdampfungswärmen (6) S.10
l	Springweite (2) S.8
M	Molgewicht (8) S.10,(29) S.31
M_P	Molgewicht eines Hochpolymergrundmols (8) S.10
n	Permeationsmengen (14) S.18, (26) S.31
P	Polymerisationsgrad (3) S.9
P	Permeabilitätskoeffizienten
P'	Permeationsgeschwindigkeit (15) S.18
p	Dampfdruck (18) S.18
Q	molare Quellfraktionen (20) S.20,vgl.auch S.80
q	Folienfläche (14) S.18
q'	molare Quellprozente (20) S.20,(31)S.39,vgl.S.80
R	Gaskonstante (3)S.9, (6) S.10
R	elektrischer Widerstand (23) S.30,(35)(36) S.72
S_i	Entropie (21) S.21
sec	Sekunde
T	absolute Temperatur
t	Zeit
V	Molvolumen (6) (7) S.10

v Volumen (26) S.30
v_i Molenbrüche (3) S.9
x Diffusionsstrecke im Konz.-Gradienten dc/dx (14)S.18

δ relativer Fehler S.41 u.S.92 ff.
δ_i kohäsive Energiedichten,Kohäsionsenergien KED (6) S.10
$\varkappa$ spezifische Leitfähigkeit (23) S.30
Λ Äquivalentleitfähigkeit (25) S.30
$\Delta\mu_i$ chemische Potentiale (3) S.9
ν Platzwechselfrequenz (2) S.8
π osmotischer Druck (8) S.10
ϱ Dichten S.70
σ Oberflächenspannung (7) S.10,(34) S.71
τ Induktionszeit (9) S.16
φ $\ln L^{+}_{max}/L_{max}$ vgl.(22) S.21
χ Huggins'sche Konstante (4) S.10

7.Literaturverzeichnis

7.1 Monographien

1 Houben-Weyl,Meth.der organ.Chem.4.Aufl.Bd.3/1.174

2 Houben-Weyl,Meth.der organ.Chem.4.Aufl.Bd.3/1.496

24 R.M.Barrer,Diffusion in and through solids,Cambridge1951

35 H.A,Stuart,Physik der Hochpolymeren Bd.2 Springer 1953

57 G.Schulz,Die Kunststoffe,C.Hanser Vlg.München 1959

45 vgl.Diplomarbeit E.Riedel

49 Landolt-Börnstein,Physik.chem.Tabellen Bd.2 5.Aufl.1923

50 Landolt-Börnstein,dto.6.Aufl.1960

68 W.Jost,Diffusion,Steinkopf-Vlg.1957

73 Houben-Weyl,Meth.der organ.Chem.Bd.14/2.960

75 J.Crank,Mathematik of Diffusion,Oxford 1956

77 J.H.Hildebrand,R.L.Scott,Solubility of Nonelektrolytes

83 Chr.Gerthsen,Lehrbuch der Physik

86 R.Riemschneider,W.Schneider,Diffusionsvorgänge in Kunststoffen,III.Mitt.,Manuskript 1960

102 Ullmann,Handbuch der techn.Chemie Bd.XII S.1-48

103 W.Holzmüller,K.Altenburg,Physik der Kunststoffe

110 R.Riemschneider,2.Beiheft zum 1.Erg.Bd.Pharmazie 1947 und 9.Bhft. zum Erg.Bd.Pharmazie 1949

111 H.Contzen u.a.,Grundlagen der Alloplastik,Thieme Vlg.1967

112 W.Grunow,Dissertation Berlin 1966

113 H.P.Burchfield,E.E.Storrs,Biochemical Applications of Gaschromatographie,Academic Press N.Y.1962

114 R.Riemschneider,Zusammenfassende Vortragsreihe in Brasilien vom 8.3. bis 15.3.1967 (vgl.auch Kap.7.2)

7.2 Zeitschriftenzitate

3 Coleman,Bywater, Am.Soc.66.1822(1944)
4 V.L.Simril,A.Hershberger,Modern Plastics,Juni1950S.97
5 DIN 53 122
6 W.H.Charch,A.G.Scroggie,Paper Trade J.101.31(1935)
7 P.W.Morgan,Ind.Eng.Chem.42.2296(1953)
8 S.W.Lasoski Jr.,W.H.Cobbs Jr.J.Polymer Sci.36.21(1959)
9 G.S.Park,J.Polymer Sci.2.97(1953)
10 G.S.Park,Trans.Far.Soc.47.1072(1951)
11 H.A.Bent,J.Polymer Sci.24.387(1957)
12 A.D.McLaren,J.W.Rowen,J.Polymer Sci.7.289(1951)
13 J.W.McBain,A.M.Bakr,Am.Soc.48.690(1926)
14 P.Drechsel u.a.,J.Polymer Sci.10.241(1952)
15 W.L.H.Moll,Kolloid-Z.167.55(1959)
16 W.Schrüfer,Kunststoffe 46.143,270(1956)
17 G.Schricker,Kunststoffe 42.229(1952)
18 R.M.Barrer,J.Polymer Sci.28.377(1958)
19 F.H.Garner u.a.J.apll.Chem.1956.407
20 C.D.Nenitzescu u.a.Bull.Soc.chim.Romania 16.131(1934)
21 V.L.Simril,A.Hershberger,Modern Plastics Juli1950.95
22 A.C.Schumann,Ind.eng.Chem.Anal.Ed.16.58(1944)
23 L.W.Elder, Modern Packaging 16.69(1943)
25 P.Doty,H.Zable,J.Polymer Sci.1.90(1946)
26 G.Salomon,VanAmerongen,J.Polymer Sci.2.355(1947)
27 J.F.H.Custers,J.Polymer Sci.2.301(1947)
28 G.J.VanAmerongen,J.Appl.Phys.17.972(1946)
29 G.J.VanAmerongen,J.Polymer Sci.2.381(1947)
30 G.J.VanAmerongen,J.Polymer Sci.3.307(1949)
31 F.A.Lond,L.J.Thompson,J.Polymer Sci.15.413(1955)
32 J.Hoekstra,Chem.Weekblad 36.629(1939)
33 A.E.Korvezee,E.A.J.Mol,J.Polymer Sci.2.371(1947)
34 H.Flück,Deutsche Apotheker-Z.107.69(1967)
36 F.H.Müller,Phys.Z.42.123(1941)
37 R.Vieweg,Th.Gast,Kunststoffe 34.117(1944)
38 F.H.Müller,E.Hellmuth,Kolloid-Z.144.125(1955)
39 D.W.McCall,J.Polymer Sci.26.151(1957)
40 D.W.McCall,W.P.Slichter,Am.Soc.80.1861(1958)

41 P.Meares,Am.Soc.76.3415(1954)
42 P.Meares,J.Polymer Sci.27.391(1958)
43 R.M.Barrer,Trans.Far.Soc.35.628(1939)
44 R.M.Barrer,Kolloid-Z.120.177(1951)
46 W.L.H.Moll,Kolloid-Z.195.43(1964)
47 S.Prager,F.A.Long,Am.Soc.73.4072(1951)
48 C.A.Kumins u.a.J.Polymer Sci.55.683(1961)
51 H.J.Frey,W.J.Moore,Am.Doc70.3644(1948)
52 B.Rosen,H.H.Singleton,J.Polymer Sci.25.225(1957)
53 B.Rosen,J.Polymer Sci.35.335(1959)
54 A.Aitken,R.M.Barrer,Trans.Far.Soc.51.116(1955)
55 R.M.Barrer,J.A.Barrie,J.Polymer Sci.27.177(1957)
56 W.R.Moore,J.Polymer Sci.5-91(1950)
58 J.Sivadyan,J.Polymer Sci.24.63(1957)
59 M.Karel u.a. Food Techn.11.141(1957)
60 A.Frey-Wissling,J.Polymer Sci.2.314
61 C.R.Oswin,Chem.Ind.1951.444
62 G.S.Park,Trans.Far.Soc.53.1149(1957)
63 F.Grün,P.Haefelfinger,Trans.Far.Soc.53.1145(1957)
64 W.Luck,Melliand 36.927(1955)
65 W.B.Kunz,R.T.Cornwell, Tappi 45.583(1962)
66 N.Buchner,G.Schricker,Kunststoffe 50.156(1960)
67 D.W.Brubaker u.a.,Ind.Eng.Chem.44.1465(1952)
69 T.Graham,Phil.Mag.32.401(1866)
70 O.Fuchs,Kunststoffe 43.409(1953)
71 A.Münster,Kolloid-Z.120.141(1951)
72 N.Buchner,Kunststoffe 49.401(1959)
74 vgl.E.Manegold,Kolloid-Z.92.270(1938)
76 J.G.Downes,J.Polymer Sci.36.519(1959)
78 R.F.Boyer u.a. J.Polymer Sci.5.139(1950)
79 P.Meares,J.PolymerSci.27.391(1958)
80 H.Daynes,Proc.Roy Soc.LondonA.97.286(1920)
81 vgl.auch H.P.Frank,Kunststoffe 44.577(1944)
82 G.S.Park,Trans.Far.Soc.46.684(1950) u.48.11(1952)
84 Ber.72.1843(1939)
85 Organic Synthesis 15.72(1935)
87 vgl.dazu auch Kunststoffe 56.355(1966)

88 P.H.Hanser,A.A.McLaren, Ind.eng.chem.40.112(1948)
89 K.Kammermeyer,Ind.eng.chem.49.1685(1957)
90 R.Waack u.a.,Ind.eng.chem.47.2524(1955)
91 Stannet,Swarc,J.Polymer Sci.16.89
92 P.Doty u.a.,Ind.eng.chem.Anal.Ed.16.686(1944)
93 W.Heilmann u.a.,Ind.eng.chem.48.821(1956)
94 D.W.Brubaker u.a.,Ind.eng.chem.45.1148(1953)
95 H.Heering u.a.,Kunststoffe 38.49(1948)
96 Thornton u.a.,J.Polymer Sci.28.465(1958)
97 R.V.Jones,P.J.Boeke,Ind.eng.chem.48.1155(1956)
98 H.Müller,Kolloid-Z.100.355(1942)
99 Kanamary u.a.,Kolloid-Z.178.1(1961)
100 G.V.Schulz,Z.phys.chem.N.F. 7.182(1956)
101 H.L.Fricke,Package Engineering 7.51(1962)
104 A.T.DiBenedetto,J.Polymer Sci.A.1.3459(1963)
105 A.T.DiBenedetto,J.Polymer Sci.A.1.3477(1963)
106 A.T.DiBenedetto,J.Polymer Sci.A.2.1001(1964)
107 O.Herrmann,Angew.Chem.74.633(1962)
108 R.Doyle u.a.,Modern Packaging 1958.215 u.302
109 M.Magat,J.Chim.Phys.46.344(1949)
114 R.Riemschneider u.Mitarbb.,Mh.Chem.90.510(1959), 93.934(1962),93.911(1962),93.922(1962) sowie
R.Riemschneider, Zusammenfassende Vortragsreihe in Brasilien vom 8.3.,9.3.,10.3.,14.3.und 15.3.1967
115 R.B.Richards,Trans.Far.Soc.42.20(1946)
116 G.Gee,Trans.Far.Soc.38.147 u.148 (1942)
117 G.S.Whitby u.a.,Trans.Far.Soc.38.269(1942)
118 Makromolekulare Chemie 38.1 (1960)
119 W.L.H.Mol,Dissertation veröffentlicht in Kolloid-Z. Beihefte 49.S.1-47
120 R.Riemschneider,Advances in Pest Control Research II, 307-350 (1958)

Beitrag zur Eigenschaftsprüfung von organischen Hochpolymeren

Diagrammbeilage

Meßdiagramme

1 -72

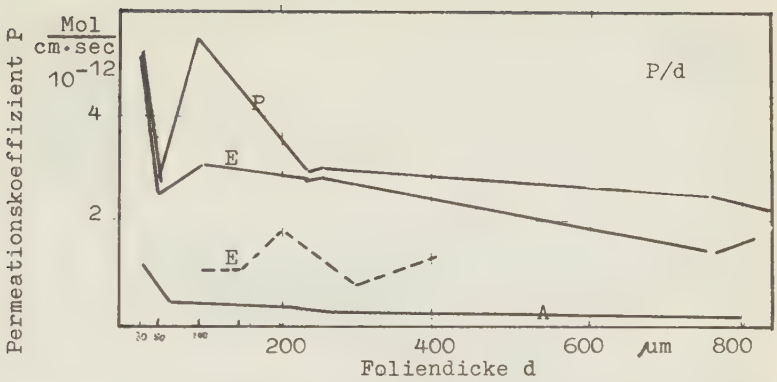


Diagramm 1. Hochdruck-Polyäthylen (——) und Polyisobutylen (– – –).Permeationskoeffizient bei Polyisobutylen für Ameisensäure: P=0 und für Propionsäure:P=12.10^{-12}
A=Ameisensäure, E=Essigsäure, P=Propionsäure

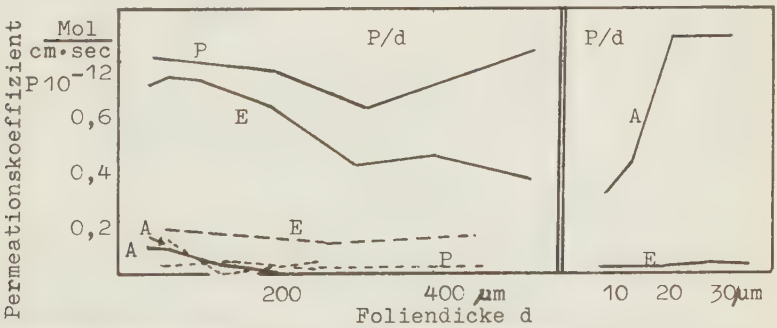
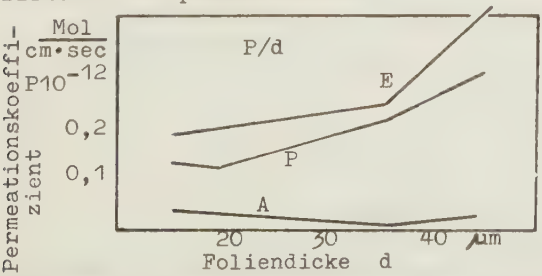


Diagramm 2(links).Niederdruck-Polyäthylen V-56 (——) und Polytetrafluoräthylen (– – –).
Diagramm 3(rechts). Polyterephthalat. Permeationskoeffizient für Propionsäure: P=0



A=Ameisensäure
E=Essigsäure
P=Propionsäure

Diagramm 4. Niederdruckpolyäthylen, biaxial gereckt V-57
Abhängigkeit der Permeationskoeffizienten P von der Foliendicke d

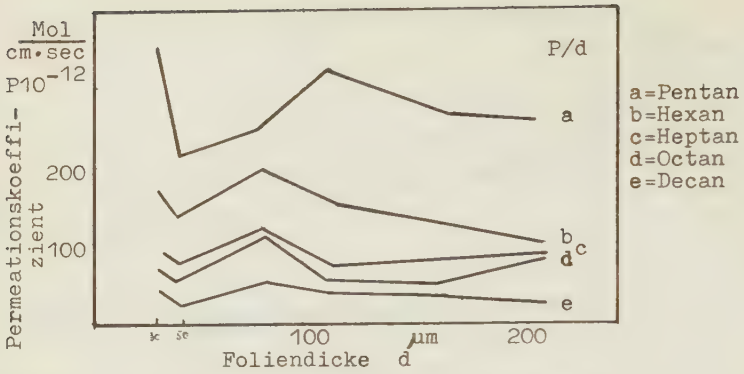


Diagramm 5. Hochdruck-Polyäthylen (Suprathen)

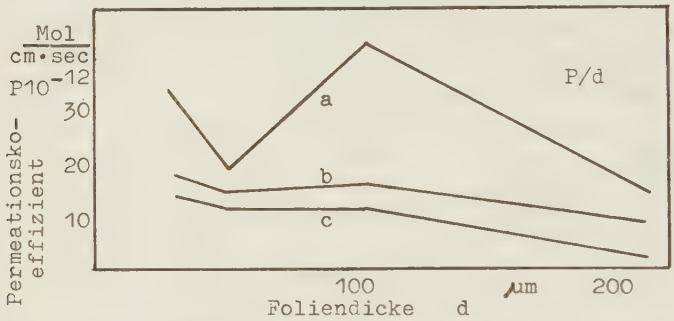


Diagramm 6. Niederdruck-Polyäthylen (V-56)
Abhängigkeit der Permeationskoeffizienten P von der Foliendicke d

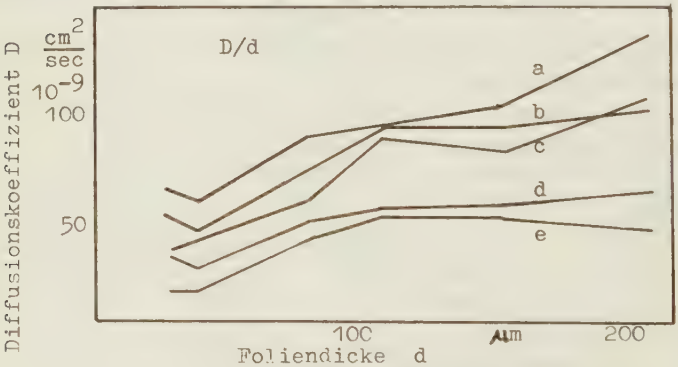


Diagramm 7. Hochdruck-Polyäthylen (Suprathen)
Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D von der Foliendicke d

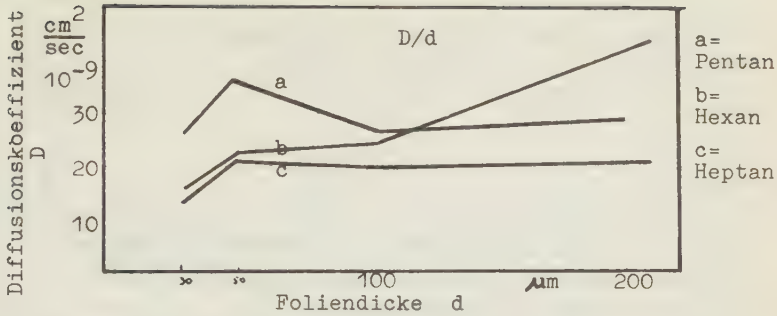


Diagramm 8. Niederdruck-Polyäthylen (V-56)

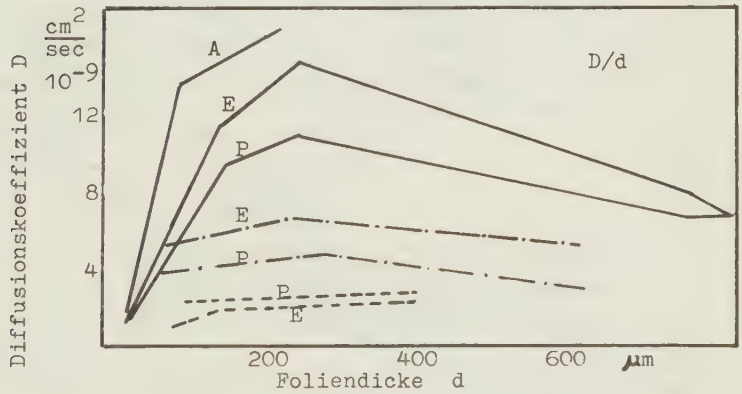
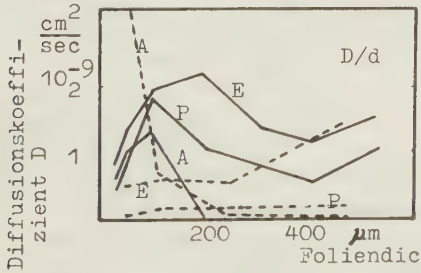


Diagramm 9.Hochdruck-Polyäthylen (———), sowie Poly-ε-caprolactam (—.—) und Polyisobutylen (- - -).Diffusionskoeffizient bei Polyisobutylen für Ameisensäure: D=0. A=Ameisensäure, E=Essigsäure, P=Propionsäure



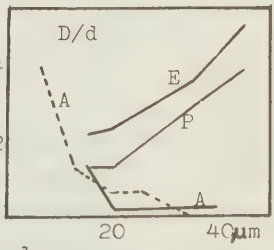


Diagramm 10(links).Niederdruck-Polyäthylen V-56 (——) sowie Polytetrafluoräthylen (- - -).
Diagramm 11 (rechts).Niederdruck-Polyäthylen, biaxial gereckt(V-57, ———) sowie Polyterephthalat (- - -).

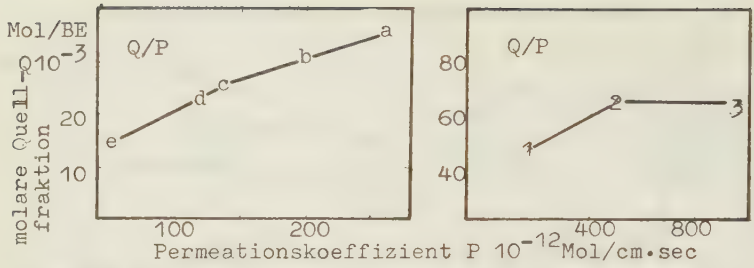


Diagramm 12(links). Hochdruckpolyäthylen a=Pentan, b=Hexan, c=Heptan, d=Octan, e=Decan

Diagramm 13(rechts).Hochdruck-Polyäthylen 1= CH_2Cl_2, 2= $CHCl_3$, 3= CCl_4.

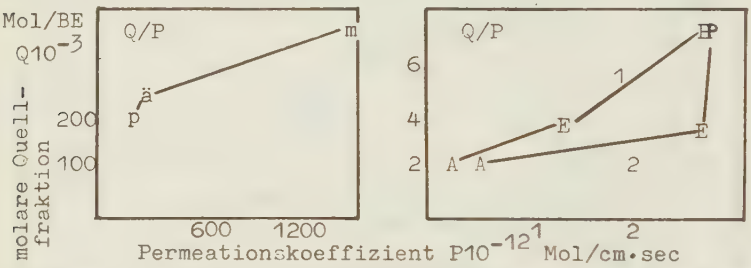


Diagramm 14(links).Polyamid-Supronyl m=Methanol, ä=Äthanol, p=Propanol

Diagramm 15(rechts). Hochdruckpolyäthylen 1=Lupolen , 2=Suprathen. A=Ameisen-,E=Essig-,P=Propionsäure

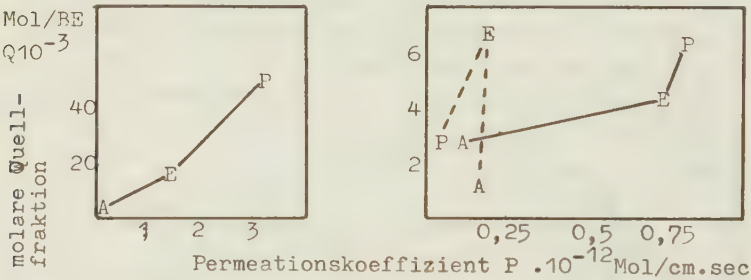
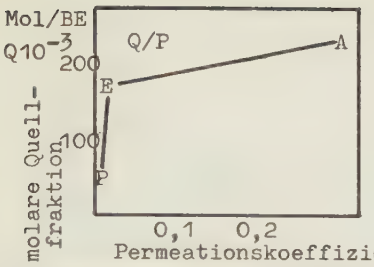


Diagramm 16(links). Polyisobutylen (Oppanol B 200)

Diagramm 17(rechts).Niedrdruck-Polyäthylen V-56(——) sowie Polytetrafluoräthylen (– – –)

A=Ameisensäure, E=Essigsäure, P=Propionsäure

Abhängigkeit der molaren Quellfraktion Q vom Permeationskoeffizienten P



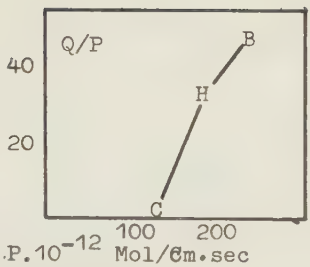


Diagramm 18(links). Polyterephthalat (d= 6,5 µm)
Diagramm 19(rechts).Hochdruck-Polyäthylen
Beziehung zwischen molarer Quellfraktion Q und Permeationskoeffizient P.
A=Ameisen-,E=Essig-,P=Propionsäure.B=Benzol,H=n-Hexan, C=Cyclohexan.

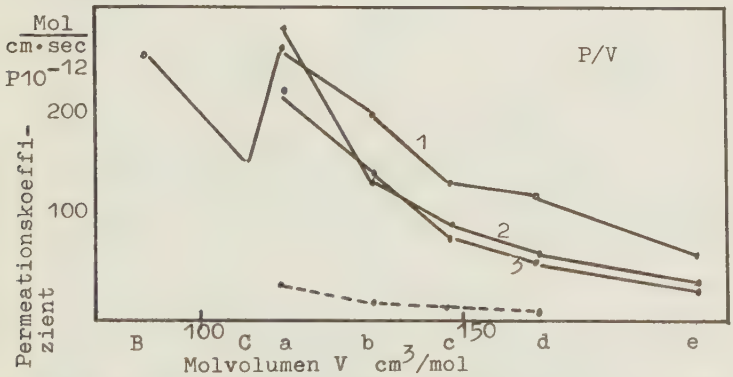
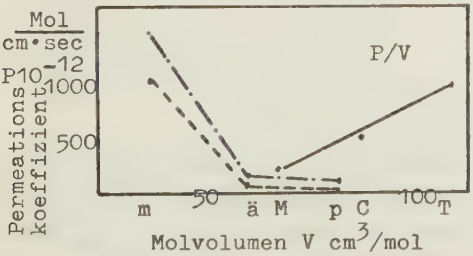


Diagramm 20. Hochdruckpolyäthylen 1:Foliendicke d=80 µm 2:d=155 µm, 3:d=40 µm. sowie Niederdruckpolyäthylen-V-56 (– – –) d=30µm. B=Benzol, C=Cyclohexan, a=n-Pentan, b=n-Hexan, c=n-Heptan, d=n-Octan, e= n-Decan



m=Methanol
ä=Äthanol
p=Propanol
M= CH_2Cl_2
C= $CHCl_3$
T= CCl_4

Diagramm 21. Hochdruck-Polyäthylen (——) sowie Polyamid-Supronyl (–·–·–) und Celluloseacetat (– – –)
Beziehung zwischen Permeationskoeffizient P und Molvolumen

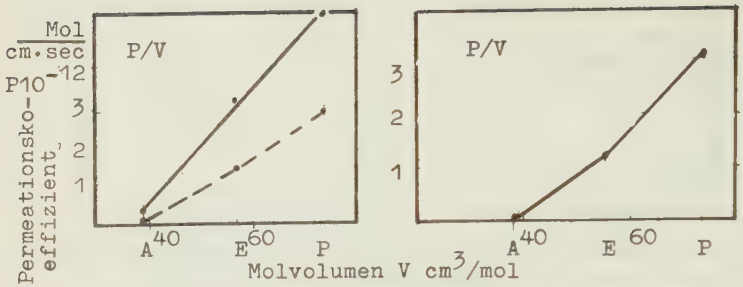


Diagramm 22(links). Hochdruck-Polyäthylen Suprathen, Foliendicke d=100 µm (——) und Lupolen d=750µm (– – –)
Diagramm 23(rechts) Polyisobutylen d=400µm

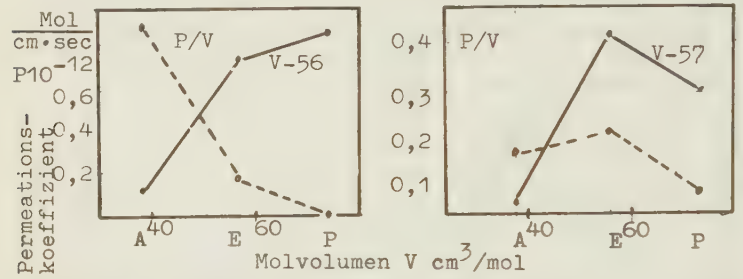


Diagramm 24(links).Niederdruck-Polyäthylen (——) sowie Polyterephthalat (– – –)
Diagramm 25(rechts).Niederdruck-Polyäthylen biaxial gereckt (——) sowie Polytetrafluoräthylen (– – –)
A=Ameisensäure, E=Essigsäure, P=Propionsäure
Beziehung zwischen Permeationskoeffizient und Molvolumen

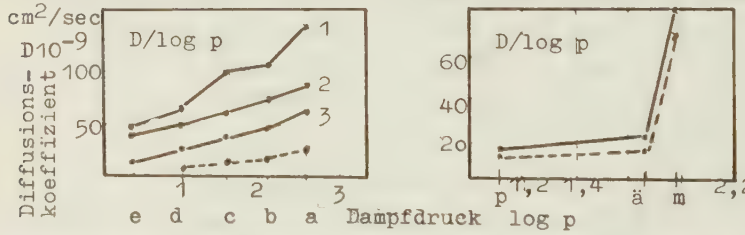


Diagramm 26(links).Hochdruck-Polyäthylen (——) 1:Foliendicke d=215µm, 2:d=80µm, 3:d=40µm sowie Niederdruck-Polyäthylen (– – –) a=n-Pentan,b=n-Hexan,c=n-Heptan,d=n-Octan e=n-Decan - Diagramm 27(rechts)Polyamid-Supronyl (——) sowie Celluloseacetat (– – –) m=Methanol,ä=Äthanol, p= Propanol
Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Dampfdruck

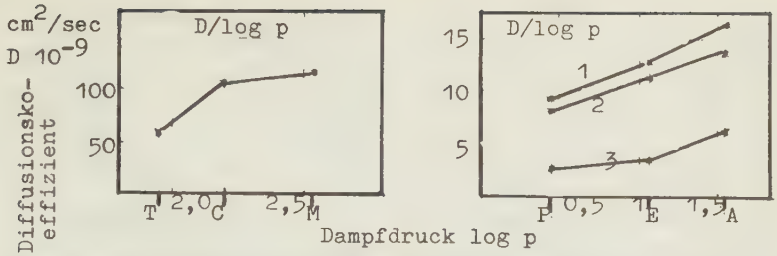


Diagramm 28(links).Hochdruck-Polyäthylen T=CCl_4,C=$CHCl_3$, M=CH_2Cl_2

Diagramm 29(rechts).Hochdruck-Polyäthylen 1:Foliendicke d=220µm, 2:d=150µm, 3:d=50µm

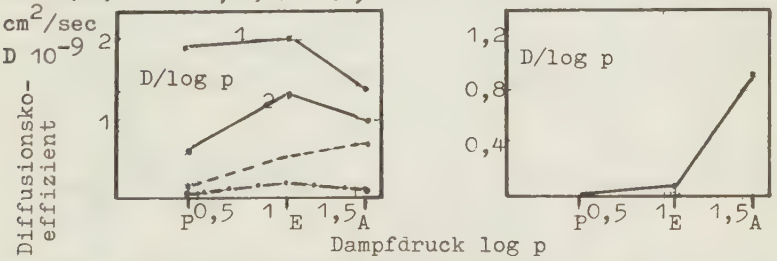


Diagramm 30(links).Niederdruck-Polyäthylen V-56(——) 1: Foliendicke d=100µm, 2:d=50µm sowie Polytetrafluoräthylen (– – –) und Niederdruck-Polyäthylen,biaxial gereckt V-57 (–·–)

Diagramm 31(rechts).Polyterephthalat

Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Dampfdruck A=Ameisensäure, E=Essigsäure, P=Propionsäure

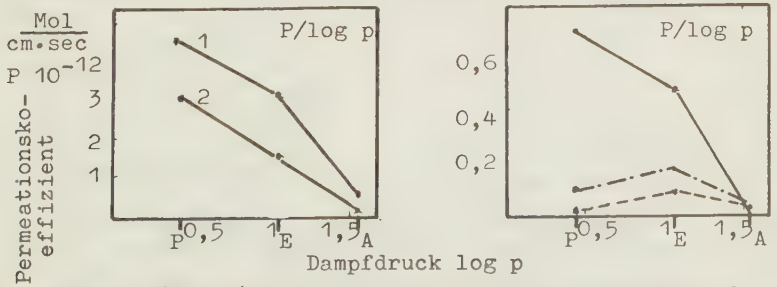


Diagramm 32(links)Hochdruck-Polyäthylen 1:Suprathen, 2: Lupolen. - Diagramm 33(rechts). Niederdruck-Polyäthylen V-56 (——) , biaxial gereckt (V-57, –·–·–) sowie Polytetrafluoräthylen (– – –)

Beziehung zwischen Permeationskoeffizient und Dampfdruck

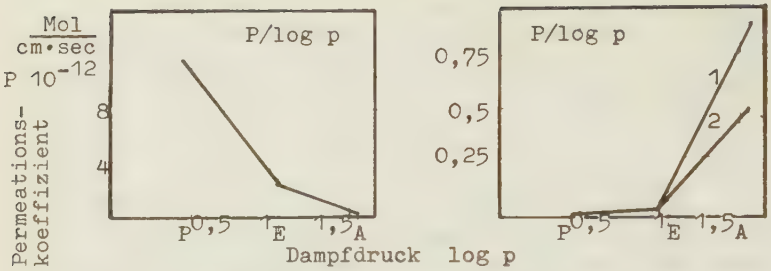


Diagramm 34(links).Polyisobutylen

Diagramm 35(rechts).Polyterephthalat 1:Foliendicke d=20µm 2:d=12,5µm - A=Ameisensäure,E=Essigsäure,P=Propionsäure

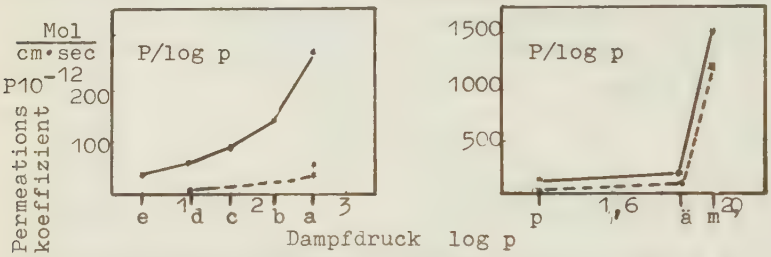


Diagramm 36(links).Hochdruck-Polyäthylen (——) sowie Niederdruck-Polyäthylen (- - -) a=Pentan, b=n-Hexan, c=n-Heptan, d=n-Octan, e=n-Decan.

Diagramm 37(rechts) Polyamid-Supronyl (——) sowie Celluloseacetat (- - -) m=Methanol,ä=Äthanol, p=Propanol.

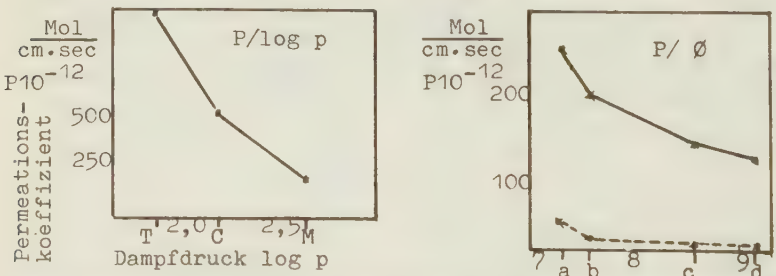


Diagramm 38(links).Hochdruck-Polyäthylen(Suprathen) $M=CH_2Cl_2$,$C=CHCl_3$,$T=CCl_4$

Beziehung zwischen Permeationskoeffizient und Dampfdruck

Diagramm 39(rechts) Hochdruck-Polyäthylen (——) sowie Niederdruck-Polyäthylen V-56(- - -) a=n-Pentan, b=n-Hexan, c=n-Heptan, d=n-Octan - Beziehung zwischen Permeationskoeffizient und Molekülgröße

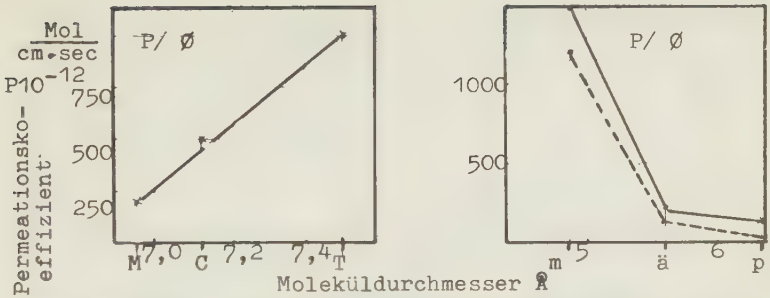


Diagramm 40(links) Hochdruck-Polyäthylen $M=CH_2Cl_2$, $C=CHCl_3$ $T=CCl_4$ - Diagramm 41(rechts) Polyamid-Supronyl(——) sowie Celluloseacetat (– – –) m=Methanol, ä=Äthanol, p=Propanol

Beziehung zwischen Permeationskoeffizient und Molekülgröße

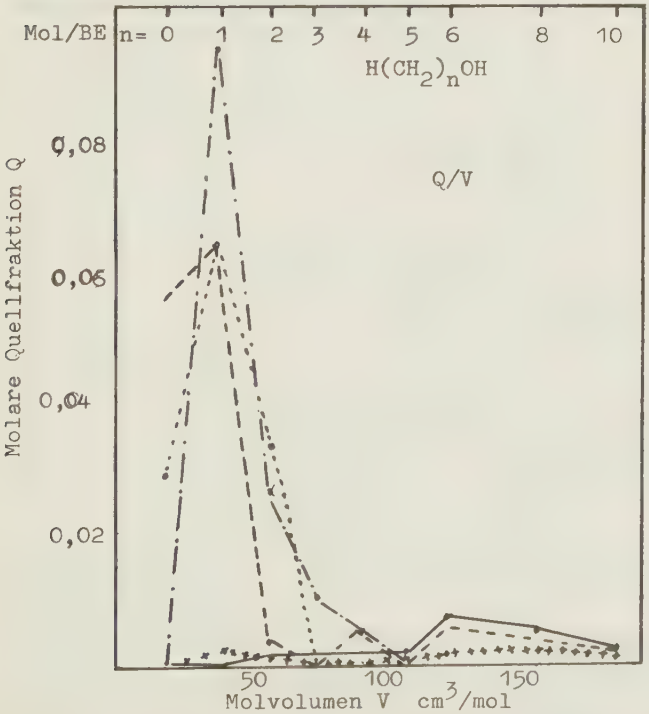


Diagramm 42. Molare Quellfraktionen von Alkanolen für Polyäthylen (——), Polyterafluoräthylen(+++), Polyvinylchlorid (– – –), Polyterephthalat (•••) und Polystyrol (–•–)

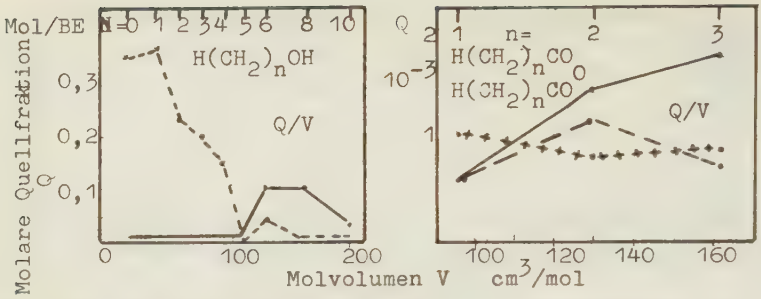


Diagramm 43(links).Polyisobutylen (——) sowie Poly-ε-caprolactam-Ultramid (– – –)

Diagramm 44(rechts).Hochdruck-Polyäthylen (——), Niederdruck-Polyäthylen V-56 (– – –) sowie Polytetrafluoräthylen (+ + +).

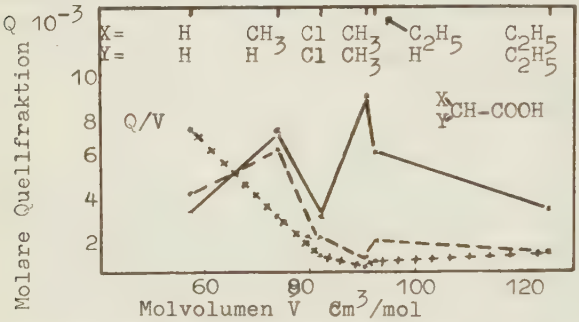


Diagramm 45. Hochdruck-Polyäthylen (——), Niederdruck-Polyäthylen (– – –) und Polytetrafluoräthylen (+++)

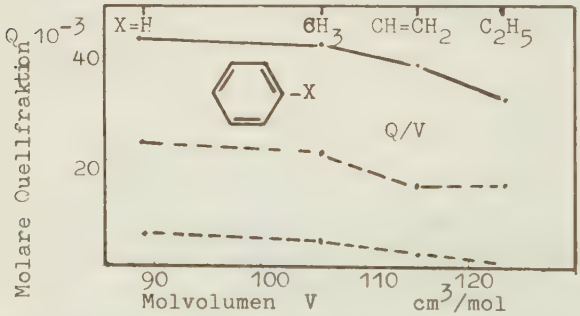


Diagramm 46. Hochdruck-Polyäthylen (——), Niederdruck-Polyäthylen V-56 (– – –) und Polytetrafluoräthylen(+++)

Zusammenhang zwischen moalerer Quellfraktion und Molvolumen

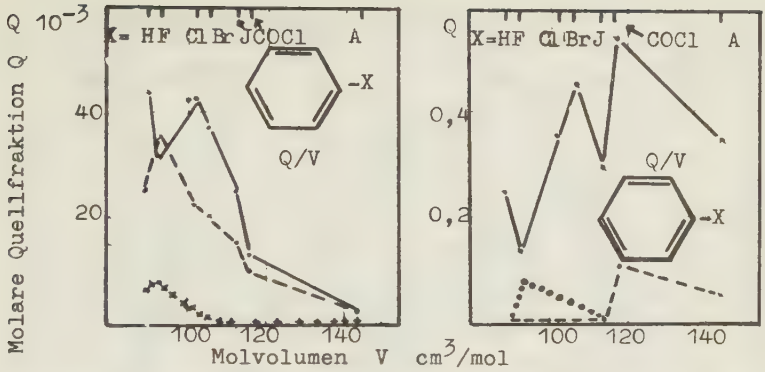


Diagramm 47(links).Hochdruck-Polyäthylen (——),Niederdruck-polyäthylen V-56(- - -) und Polytetrafluoräthylen (+++)
Diagramm 48(rechts).Polyvinylchlorid (——), Poly-ε-caprolactam-Ultramid (- - -) und Polyterephthalat (•••)
A: Phthalylchlorid

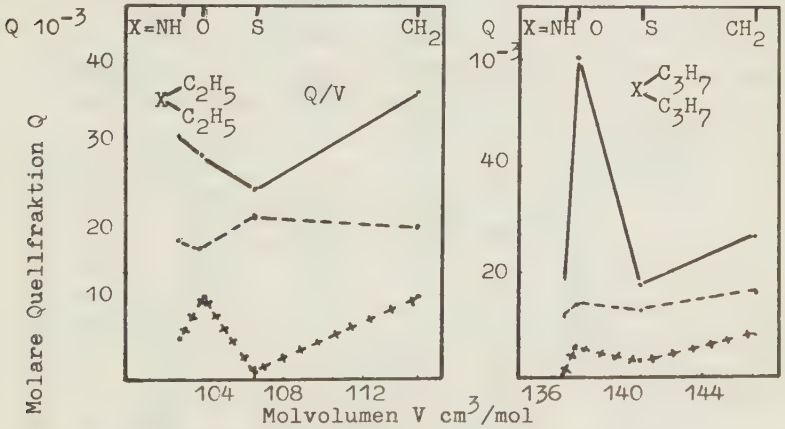


Diagramm 49(links).Hochdruck-Polyäthylen (——),Niederdruck-Polyäthylen-V56 (- - -) und Polytetrafluoräthylen (+++)
Diagramm 50(rechts).Hochdruck-Polyäthylen (——),Niederdruck-Polyäthylen-V-56(- - -) und Polytetrafluoräthylen (+++).

Zusammenhang zwischen molarer Quellfraktion und Molvolumen

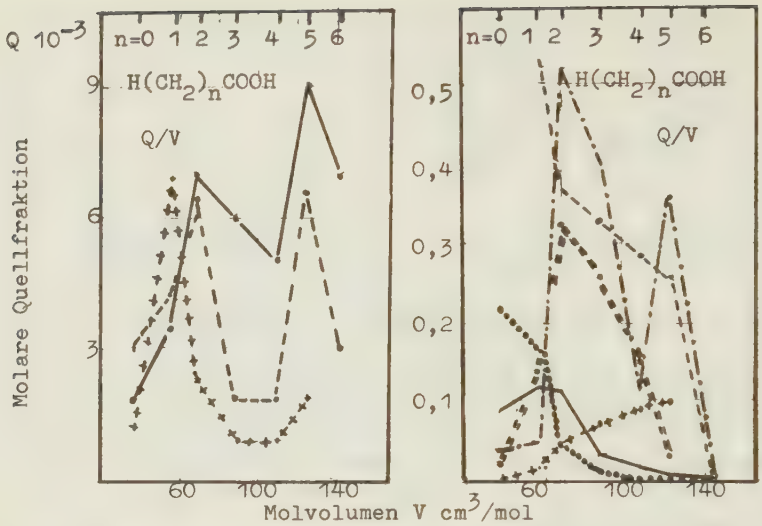


Diagramm 51(links).Hochdruck-Polyäthylen (——), Niederdruck-Polyäthylen (– – –) und Polytetrafluoräthylen(+++)
Diagramm 52(rechts).Polyvinylchlorid (——),Poly-ε-caprolactam (– – –), Polyterephthalat (ooo), Polyisobutylen (+++) , Polystyrol (–·–·–) und Polyvinylcarbazol(===)

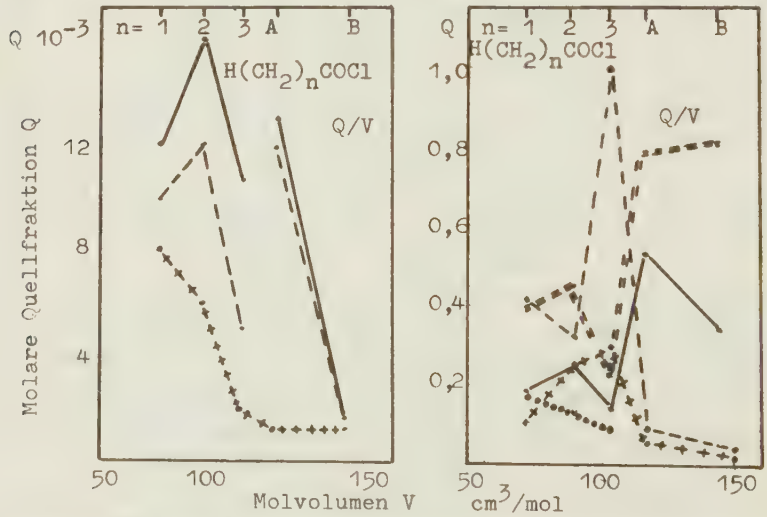


Diagramm53(links).Hochdruck-Polyäthylen (——),Niederdruck-Polyäthylen-V-56 (– – –) und Polytetrafluoräthylen (+++)
Diagramm 54(rechts).Polyvinylchlorid (——),Poly-ε-caprolactam (– – –),Polyisobutylen (+++),Polyterephthalat(ooo) und Polyvinylcarbazol (===) A=Benzoyl-, B=Phthalylchlorid

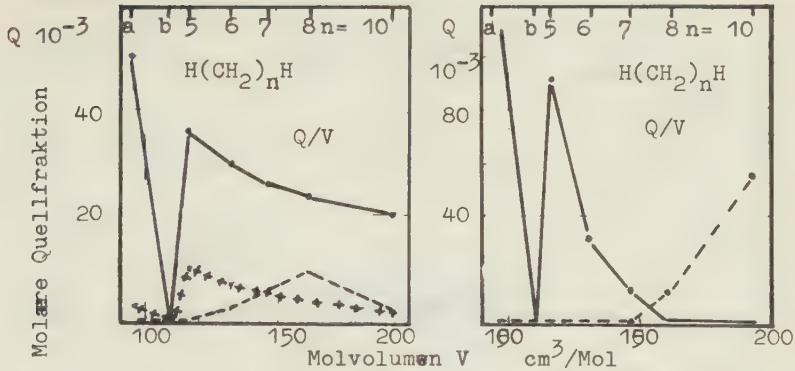


Diagramm 55(links).Hochdruck-Polyäthylen (——), Polyvinylchlorid (– – –) und Polytetrafluoräthylen (+++)
Diagramm 56(rechts).Polystyrol (——) sowie Polyvinylcarbazol (– – –) . – a=Cyclopentan, b= Cyclohexan

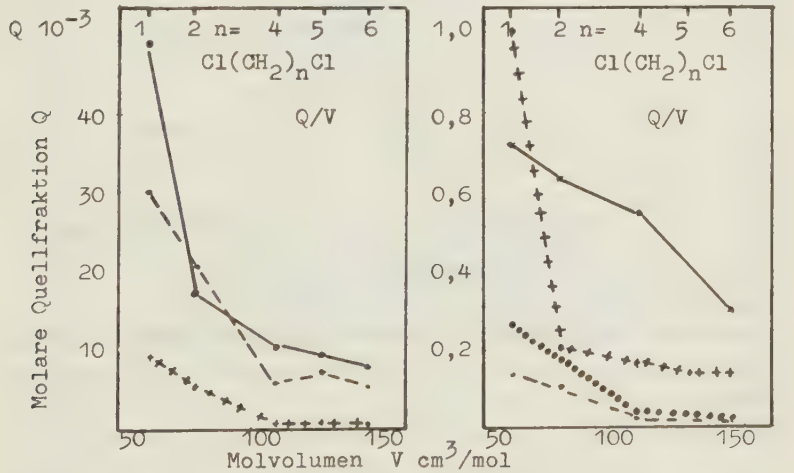


Diagramm 57(links).Hochdruck-Polyäthylen (——), Niederdruck-Polyäthylen-V-56 (– – –) und Polytetrafluoräthylen (+++).
Diagramm 58(rechts).Polyvinylchlorid(——), Poly-ε-caprolactam-Ultramid (– – –),Polyterephthalat (ooo),Polyisobutylen (+++)
Zusammenhang zwischen molarer Quellfraktion und Molvolumen

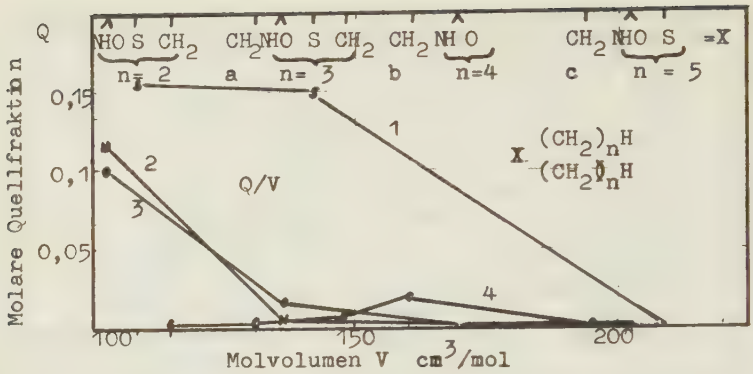
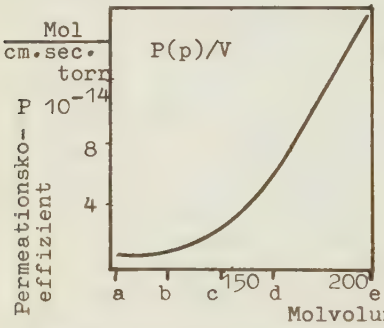


Diagramm 59. Polyvinylchlorid 1:Dialkylsulfide, 2:Dialkylamine, 3: Dialkyläther, 4: Alkane a=n-Hexan,b=n-Octan, c=n-Decan



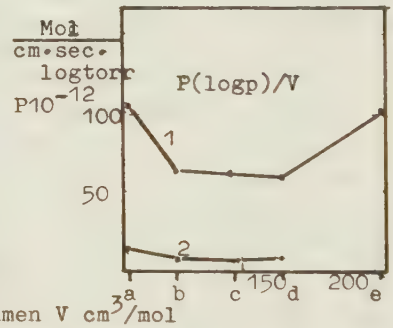


Diagramm 60(links).Hochdruck-Polyäthylen

Diagramm 61(rechts).1:Hochdruck-Polyäthylen,2:Niederdruck-Polyäthylen. - a=n-Pentan,b=n-Hexan, c=n-Heptan, d=n-Octan, e=n-Decan

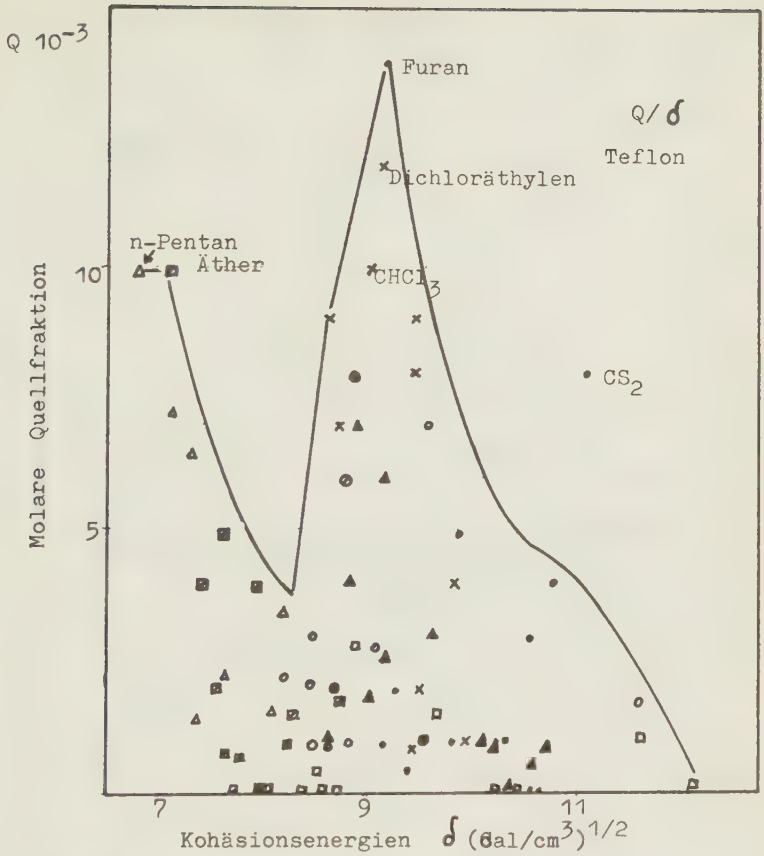


Diagramm 62 . Polytetrafluoräthylen. Abhängigkeit der molaren Quellfraktionen Q von den Kohäsionsenergiedichten o =Carbonsäuren, x = Halogenkohlenwasserstoffe, ▫ =Alkanole, ▲ = Alkane, ▲ = aromatische Kohlenwasserstoffe, ▨ Äther, Thioäther, Dialkylamine, ● = Säurechloride

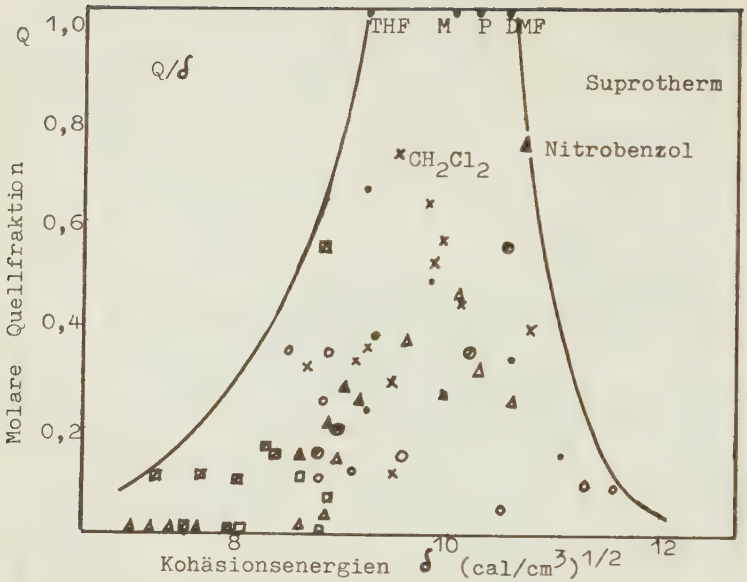


Diagramm 63. Polyvinylchlorid

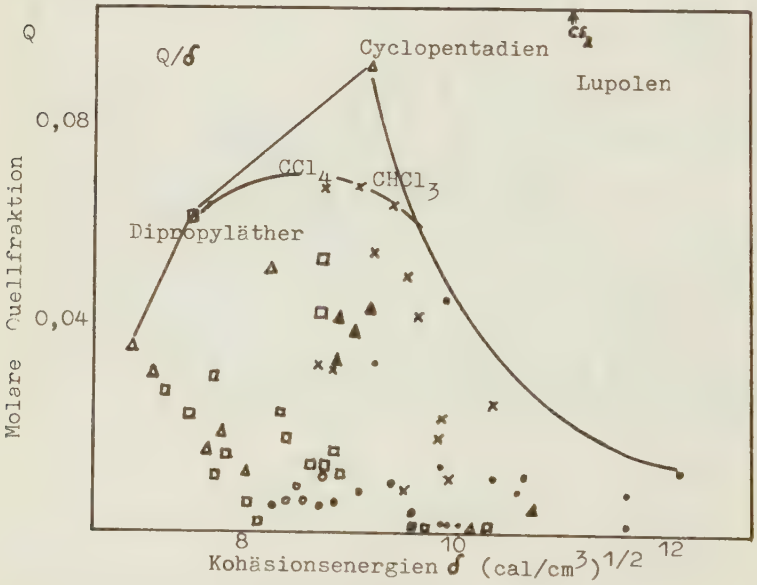


Diagramm 64. Hochdruckpolyäthylen

x=Halogenkohlenwasserstoffe, ▲ aromatische Kohlenwasserstoffe, △ Alkane, □ Alkanole, ▨ Äther, Thioäther, Alkylamine o Carbonsäuren

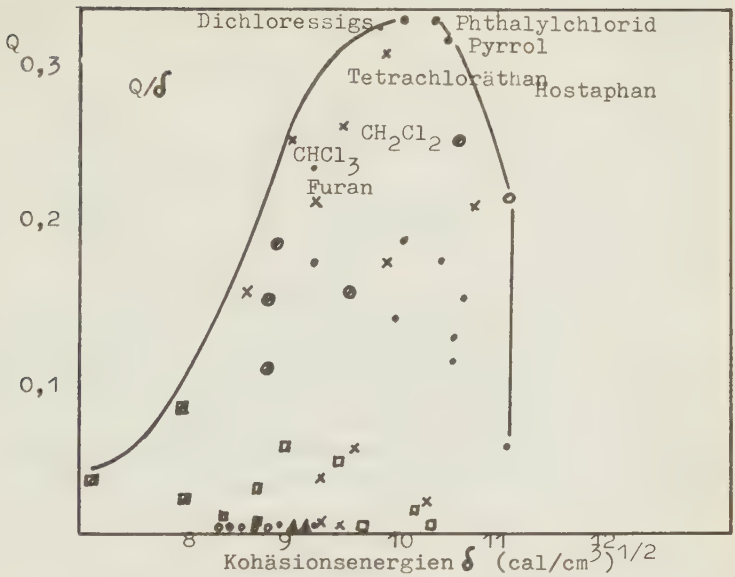


Diagramm 65. Polyterephthalat

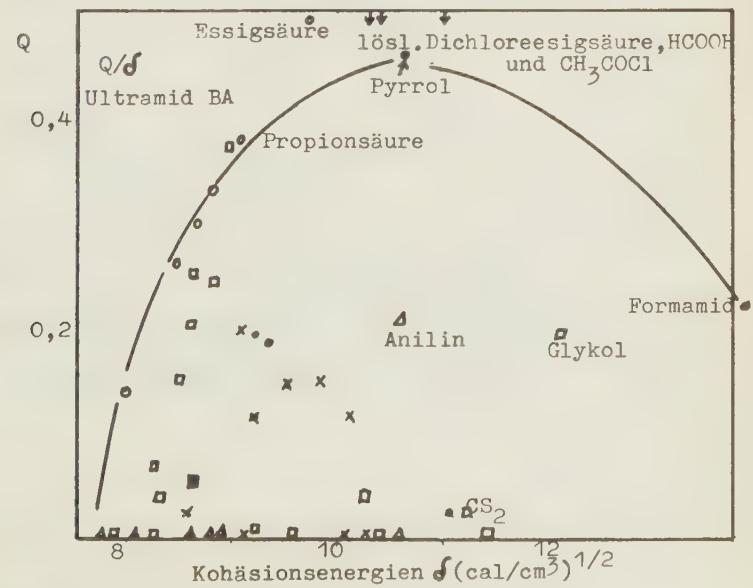


Diagramm 66. Poly-ε-caprolactam

Zusammenhang zwischen moalerer Quellfraktion und Kohäsionsenergien

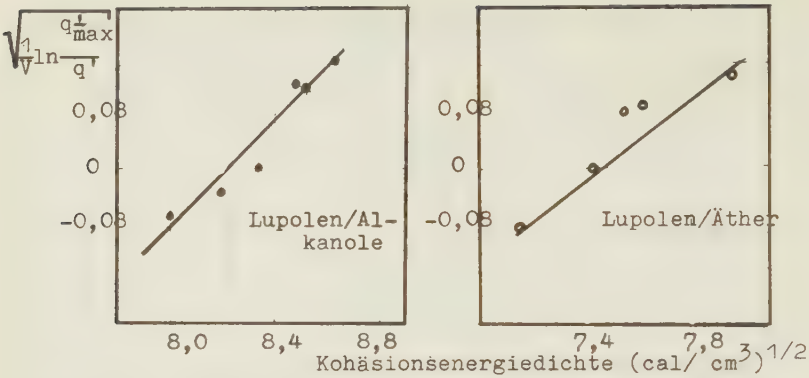


Diagramm 67 (links).Hochdruck-Polyäthylen. Kohäsionsenergie $\delta \cong 8,2$,Konstante k=0,4 für Alkanole
Diagramm 68 (rechts).Hochdruck-Polyäthylen.Kohäsionsenergie $\delta \cong 7,5$, Konstante k=0,3. für Dialkyläther

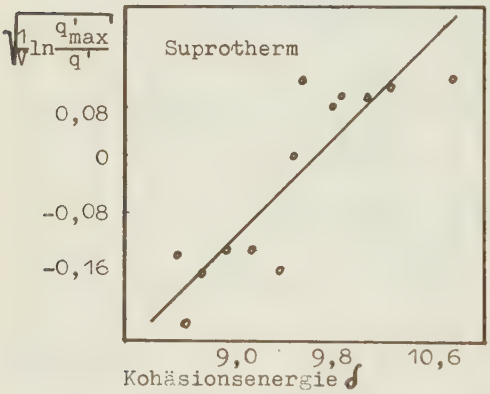


Diagramm 69 Polyvinylchlorid. Kohäsionsenergie $\delta \cong 9,7$, Konstante k=0,2 gemessen an Halogenkohlenwasserstoffen

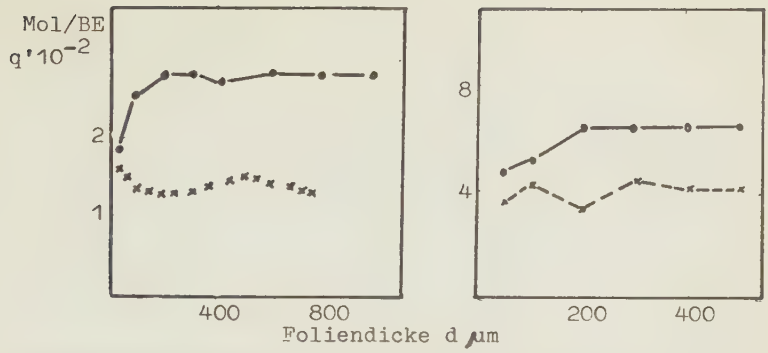


Diagramm 70 (links). Niederdruck-Polyäthylen (——) Quellmittel: Tetrachloräthylen sowie Polytetrafluoräthylen (+++) Quellmittel: Dichloräthylen.
Diagramm 71 (rechts). Niederdruck-Polyäthylen Quellmittel: Essigsäure (– – –), Quellmittel: Propionsäure (——).

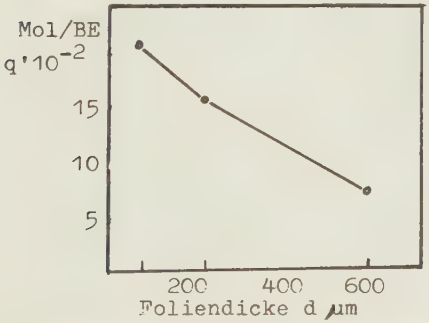


Diagramm 72. Poly-ε-caprolactam Quellmittel: Tetrachloräthan

Abhängigkeit der Quellbarkeit q' von der Foliendicke d

Lebenslauf

Als Sohn des Schriftstellers Dr.Richard Riedel und seiner Ehefrau Annemarie, geborene Rohrlach, wurde ich am 20.8.1932 in Berlin geboren. Nach dem Besuch der humanistischen Gymnasien in Potsdam und Berlin-Zehlendorf erhielt ich 1953 am Zehlendorfer Gymnasium die Matura. Danach begann ich an der Freien Universität Berlin mein Chemiestudium. Ich nutzte verschiedene Ausfallzeiten während der folgenden Semester dort zum Studium benachbarter Fächer, besonders der Geologie, der Philosophie und der Betriebswirtschaftslehre, die ich mit den Vorprüfungen zu den Diplomprüfungen beendete. Während der Semesterferien war ich bei den Farbenfabriken Bayer in der Abteilung AGFA-Leverkusen, in Betrieben und Laboratorien der BASF-Ludwigshafen und im Bundesgesundheitsamt Berlin tätig. Im Sommer 1960 erhielt ich an der Freien Universität Berlin das Diplom für das Fach Chemie. Die Diplomarbeit über Eigenschaftsprüfungen an Hochpolymeren setzte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr.Riemschneider als Dissertation fort. 1964 wurde ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Biochemie.

Meine akademischen Lehrer waren
Frau Professor K.Kanthack und die Herren Professoren K.F.Jahr, E.Kosiol, G.Manecke, M.Richter, R.Riemschneider, I.Stranski.